

# **Die Hydratation von Magnesiumoxid - $\alpha$ -Aluminiumoxid - Mischungen und deren Verwendung als hydraulisches Bindemittel**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

**Dipl. Ing. (FH) Christian Dünzen**

aus Zell (Mosel)

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung 22.2.2017

Dekan

Prof. Dr. rer. nat. Winfried Daum

Vorsitzende/Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. rer. nat. habil. Sabine Beuermann

Betreuer

Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter

Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Peter Quirnbach



## Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Zeit als Entwicklungsingenieur bei der Nabaltec AG in der ich mich (nicht ausschließlich) mit der Entwicklung eines alternativen Bindemittelsystems für Feuerfestbetone befassen durfte. Sie hätte nicht entstehen können, ohne die zahlreichen Menschen, die mich bei der Durchführung von Versuchen und Messungen unterstützt und bei der Erstellung dieser Arbeit begleitet haben.

Ganz besonders möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. A. Wolter danken. In unseren zahlreichen Gesprächen erfuhr ich freundschaftliche und kompetente Unterstützung bei der Gestaltung dieser Arbeit und bei der Beantwortung etlicher Fragen.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. P. Quirnbach, für die konstruktiven Hinweise und die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

In tiefer Verbundenheit gedenke ich Herrn Dr. J. Kupfer, der mir stets ein Mentor war, und mir in zahlreichen, fachlichen Diskussionen Ansätze, Hilfestellung und Motivation geliefert hat. Leider hat er die Fertigstellung dieser Arbeit nicht mehr miterlebt.

Ich möchte Herrn Dr. T. v. Rymon Lipinski für die Kooperation und die fachlichen Diskussionen danken.

Stellvertretend für alle Freunde und Kollegen, die einen Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich meinen Dank richten an:

Herrn O. Splittgerber, für die Untersuchungen zum Einfluss der Verflüssiger, der MgO-Reaktivität und zu den Feuerfesteigenschaften

Herrn B. Vesenberg und Frau L. Schwinger, für die Untersuchungen zur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Reaktivität

Herrn M. Schwinger für die Untersuchungen zur MgO-Reaktivität

Herrn C. Bäumler für die Porenlösungsuntersuchungen

Herrn B. Edenharter und Frau K. Pollinger für die XRD- und TGA-Messungen

Herr J. Paschke, Frau M. Freund, Herr Dr. A. Biegerl und Frau S. Dünzen für das Lektorat

Meine Eltern, die mich dazu ermutigt haben, diesen Weg einzuschlagen.

Nicht zuletzt danke ich meiner Frau Christiane und meinen Söhnen Linus und Theo. Wenn ich auch oft lieber mehr Zeit mit Euch verbracht hätte, habt Ihr mich stets motiviert, dieses Projekt zu Ende zu bringen.

## Kurzfassung des Inhalts

In dieser Arbeit wird die Entwicklung eines alternativen, hydraulischen Bindemittelsystems auf Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und Fließmitteln beschrieben.

Es wird gezeigt, dass abhängig vom MgO-Gehalt hydrotalcitartiges Al-Mg-Doppelhydroxid mit variablem Aluminiumgehalt oder, bei hohen MgO-Gehalten, Brucit als Hydratationsprodukt entstehen kann. Eine ähnliche Abhängigkeit der Hydratationsprodukte liegt vor, wenn anstelle des MgO-Gehaltes die Reaktivität des Magnesiumoxides variiert wird. Desweiteren wird der Zusammenhang zwischen MgO-Gehalt und Festigkeit sowie zwischen MgO-Gehalt und Abbindezeit eines Korundbetons untersucht.

Diese Arbeit beschränkt sich auf die Verwendung von  $\alpha$ -Aluminiumoxiden, da diese die höchste Leistungsfähigkeit im Feuerfesteinsatz versprechen. Da  $\alpha$ -Aluminiumoxide sehr reaktionsträge sind, ist die Verfügbarkeit von Aluminationen der limitierende Faktor bei der Entstehung des Al-Mg-Doppelhydroxides. Der Zusammenhang zwischen dem für die Hydratbildung verfügbaren Anteil Aluminiumoxid und seiner spezifischen Oberfläche wird quantitativ bestimmt, ebenso wie der Zusammenhang zwischen dem reaktiven Anteil und dem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt des Aluminiumoxides. Durch Anwendung dieser Erkenntnisse wird ein alternatives Bindemittel entwickelt, welches in einem Korundbeton mit praxisgerechten Verarbeitungseigenschaften, Abbindezeit und Festigkeit resultiert.

Es wird gezeigt, dass die abbindeverzögernden Eigenschaften von Polyacrylsäureestern auf das alternative Bindemittelsystem nach einem ähnlichen Mechanismus wirken wie man ihn von Tonerdezement annimmt. Basische Verflüssigungsadditive wirken stärker abbindeverzögernd als saure.

Die Abbindung eines alternativen hydraulischen Bindemittels mit optimierter Zusammensetzung wird mittels Porenlösungsuntersuchungen und Schalllaufzeitmessungen beobachtet und ein Modell für die Hydratationsreaktion von Aluminiumoxid-Magnesiumoxid-Mischungen aufgestellt.

Am Ende steht der Nachweis der verbesserten Hochtemperatureigenschaften eines Korundbetons mit alternativer Bindung im Vergleich zu einem tonerdezementgebundenen Korundbeton.

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1. Feuerfeste Erzeugnisse.....	1
1.2. Ungeformte, feuerfeste Erzeugnisse.....	2
1.3. Der Markt für feuerfeste Erzeugnisse.....	2
1.4. Aluminiumoxid als Rohstoff für feuerfeste Erzeugnisse.....	4
2. Motivation und Zielstellung.....	7
2.1. Arbeitsthese.....	7
2.2. Eingrenzung des Arbeitsfeldes.....	10
2.3. Zielformulierung.....	16
3. Grundlagen.....	18
3.1. Hydratationsvorgänge.....	18
3.1.0. Lösungsschemische Grundlagen.....	18
3.1.1. Hydratation von Tonerdezement.....	22
3.1.2. Reaktivität und Hydratation von Aluminiumoxid.....	29
3.1.3. Reaktivität und Hydratation von Magnesiumoxid.....	35
3.1.4. Hydratation von Aluminiumoxid-Magnesiumoxid-Mischungen.....	42
3.1.5. Aluminium-Magnesium-Doppelhydroxide.....	44
3.2. Körnungsaufbau von (Feuerfest-)Betonen.....	51
3.3. Vorgänge auf der Oberfläche von Partikeln in wässriger Suspension.....	55
3.4. Eigenschaften von Feuerfestbetonen.....	60
3.4.1. Festigkeit.....	60
3.4.2. Vorgänge beim ersten Aufheizen von Feuerfestbetonen.....	62
3.4.3. Einsatzeigenschaften von Feuerfestbetonen.....	69
4. Eigene Untersuchungen, Ergebnisse und Diskussion.....	76
4.1. Anwendungstechnische Untersuchungen.....	76
4.1.1. Anwendungstechnische Untersuchungen zum Einfluss der $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Reaktivität auf das Phänomen „Abbinden und Erhärten“.....	77
4.1.2. Anwendungstechnische Untersuchungen zum Einfluss der $\text{MgO}$ -Reaktivität und Zugabemenge auf das Phänomen „Abbinden und Erhärten“.....	78
4.1.3. Anwendungstechnische Untersuchungen zum Einfluss einiger Verflüssiger auf das Phänomen „Abbinden und Erhärten“.....	80
4.2. Untersuchungen im Modellsystem.....	98
4.2.1. Einfluss der Reaktivität von $\text{MgO}$ auf die Hydratation von Reaktivtonerde-Magnesia-Mischungen.....	98
4.2.2. Einfluss der Reaktivität von $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf die Hydratation von Reaktivtonerde-Magnesia-Mischungen.....	124
4.3. Finale Charakterisierung des alternativen Bindemittelsystems.....	150
4.3.1. Untersuchung des Reaktionsverlaufes.....	154
4.3.2. Vergleich der Anwendungseigenschaften zwischen Tonerdezement und dem alternativen Bindemittelsystem.....	169

5. Schlussbetrachtung.....	180
5.1. Zusammenfassung der Ergebnisse.....	180
5.2. Ausblick.....	183
6. Anhang.....	A 1
6.1. Beschreibung der Probenherstellung, Analysen und Prüfmethoden.....	A 1
6.2. Charakterisierung der verwendeten Rohstoffe.....	A 14
6.3. Anhang zu Kapitel 4.1.1.....	A 18
6.4. Anhang zu Kapitel 4.1.2.....	A 28
6.5. Anhang zu Kapitel 4.1.3.....	A 47
6.6. Anhang zu Kapitel 4.2.1.....	A 87
6.7. Anhang zu Kapitel 4.2.2.....	A 129
6.8. Anhang zu Kapitel 4.3.2.....	A 135
7. Verzeichnisse.....	A 138
7.1. Literaturverzeichnis.....	A 138
7.2. Normenverzeichnis.....	A 152
7.3. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	A 153





# 1. Einleitung

## 1.1. Feuerfeste Erzeugnisse

Überall dort, wo eine Prozessführung bei hohen Temperaturen notwendig ist, werden feuerfeste Erzeugnisse als Verschleiß-, Isolations- oder Konstruktionselemente benötigt. Die feuerfesten Werkstoffe bestehen zum größten Teil aus hoch schmelzenden Mineralen wie Korund, Mullit, Periklas oder Kalziumoxid [Grö2008; S. 23]. Die Bezeichnung dieser Werkstoffe als feuerfest, bzw. hochfeuerfest ist durch ihre Temperaturbeständigkeit festgelegt, welche nach DIN 51060 durch den Segerkegelfallpunkt definiert ist. Dieser liegt für feuerfeste Materialien bei mindestens 1500°C, für hochfeuerfeste Materialien bei mindestens 1800°C [DIN 51060].

Neben der Klassifizierung nach ihrer Feuerfestigkeit können die feuerfesten Erzeugnisse auch nach ihrem Herstellungsverfahren in zwei Gruppen aufgeteilt werden: die geformten und die ungeformten Erzeugnisse [Aut1994; S. 2]. Die geformten Erzeugnisse werden üblicherweise durch plastische Formgebung, Stampfen oder Trockenpressen in Form gebracht und erhalten ihre Festigkeit erst durch einen nachfolgenden Brand, in dem sich eine keramische Bindung einstellt [Aut1994, S. 4-16]. Die ungeformten Erzeugnisse hingegen werden meist als trockene, vorgemischte Gemenge bereitgestellt, auf der Baustelle vor Ort mit Wasser zu einer mehr oder weniger fließfähigen Masse angemacht und direkt verarbeitet. So kann beispielsweise eine Ofenanlage fugenlos und zugleich schneller zugestellt werden als mit Steinen. Es entstehen somit kürzere Stillstandszeiten und längere Betriebsperioden, was sich positiv auf die Wirtschaftlichkeit solcher Anlagen auswirkt [Aut1994; S. 89 ff]. Deshalb gewann die Gruppe der ungeformten, feuerfesten Erzeugnisse in den letzten Jahrzehnten immer mehr an Bedeutung. Der heutige, weltweite Marktanteil der ungeformten, feuerfesten Erzeugnisse liegt bei ca. 50%. Durch moderne Massen mit innovativen Verarbeitungseigenschaften wie Spritzbetone und plastische Spritzmassen wird der positive Trend dieses Marktsegmentes weiter unterstützt [Jar2013]. Japan führt diese Entwicklung an. Hier ist der Marktanteil der ungeformten, feuerfesten Erzeugnisse in den Jahren von 1990 bis 2011 von ca. 50 % auf ca. 70 % angestiegen ist [Ros2012; S. 241].

## 1.2. Ungeformte, feuerfeste Erzeugnisse

Ungeformte, feuerfeste Erzeugnisse enthalten neben den üblichen Stützkorn- (0,1 mm bis cm-Bereich) und Feinkornanteilen ( $< 100\ \mu\text{m}$ ) der o.g. feuerfesten Minerale auch noch ein Bindemittel, um eine Verfestigung nach der Formgebung zu bewirken sowie Wasser, um die Verarbeitbarkeit zu gewährleisten [Aut1994; S. 89 ff]. In der Monographie Feuerfeste Werkstoffe [Rou1997, S. 181ff] beschreibt der Autor, dass die beiden letzten Bestandteile jedoch die Feuerfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit von ungeformten, feuerfesten Erzeugnissen im Vergleich zu ähnlich zusammengesetzten geformten Erzeugnissen herabsetzen können: zum Einen das Bindemittel, weil es sich in den meisten Fällen um Kalziumaluminatzement handelt, der zusammen mit den Hauptbestandteilen des Feuerfestmaterials weniger feuerfeste Verbindungen bzw. Schmelzphasenanteile bilden kann; zum Anderen das Wasser, das nach dem Trocknen Poren hinterlässt, welche Angriffsfläche für korrosive Medien wie z.B. Schlacke bieten.

Um die beschriebenen, durch den Zementeinsatz entstehenden Nachteile zu minimieren, werden bereits seit den 1970er Jahren mehr und mehr Zementanteile durch ultrafeine Mikrofüller ( $< 1\ \mu\text{m}$ ) wie Microsilica ( $\text{SiO}_2$ ) oder reaktive Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ersetzt. Daraus resultierten die Gruppen der zementarmen, ungeformten Erzeugnisse, sog. „low cement castables“ (LCC) mit maximal 2,5% CaO und der „ultra low cement castables“ (ULCC) mit maximal 1% CaO [Pet1994; S. 23]. Um die durch den Einsatz von Wasser verursachten, negativen Konsequenzen zu verringern, und um eine ausreichende Verarbeitbarkeit bei minimalem Wassergehalt zu gewährleisten, werden hochwertige, feuerfeste Betone mit Betonverflüssigern versetzt. Diese Substanzen verbessern die Dispergierung der feinkörnigen Bestandteile und erlauben so die Herstellung von feuerfesten Betonen mit weniger als 5% Wasser [Pet1994; S. 51].



### 1.3. Der Markt für feuerfeste Erzeugnisse

Laut einer aktuellen Marktstudie der Roskill Information Services Ltd. ist die Stahlindustrie der größte Verbraucher von Feuerfestmaterial. In dieser Branche lässt sich der Entwicklungsgrad eines Stahl produzierenden Landes durch den spezifischen Verbrauch von Feuerfestmaterial, bezogen auf die hergestellte Menge Stahl, darstellen. Diese Kennzahl ist im weltweiten Durchschnitt von ca. 60 kg/t im Jahre 1950 auf 16 kg/t im Jahr 2008 gesunken. Ein weiteres Absinken auf ca. 5 kg/t ist auf lange Sicht nicht unrealistisch [Ros2012]. Grund für diese Entwicklung ist die stetig steigende Leistungsfähigkeit von feuerfesten Werkstoffen. Jarvis [Jar2013] nennt drei Gründe für den sinkenden spezifischen Feuerfestverbrauch:

1. Größere und somit effizientere Thermoprozessanlagen (z.B. Zementöfen, Stahlpfannen, Glaswannen, etc.)
2. Einsatz von Wasserkühlung, um die Manteltemperatur von Hochtemperaturanlagen zu reduzieren
3. Feuerfeste Materialien von höherer Qualität

Tabelle 1: Spezifischer Verbrauch von Feuerfestmaterial in kg/t Stahl [Ros2012]

<b><u>Jahr</u></b>	<b><u>1950</u></b>	<b><u>1980</u></b>	<b><u>2000</u></b>	<b><u>2008</u></b>
<i>Welt gesamt</i>	<i>~60</i>	<i>30</i>	<i>18</i>	<i>16</i>
Japan	...	15	11	8
Europa	~60	17	12	10
USA	~50	20	12	11
China	...	55	34	23

Saxby und Roberts stellten in einer Marktstudie [Sax2014] fest, dass der spezifische Bedarf der chinesischen Feuerfestindustrie an synthetischen Aluminiumoxiden um ca. 1/3 niedriger liegt, als z. B. in der EU und leiten daraus überproportionale Wachstumsperspektiven für synthetische Aluminiumoxidrohstoffe ab.

Im vergangenen Jahrzehnt wurde die Reduzierung des spezifischen Verbrauches von Feuerfestmaterial (siehe Tabelle 1) durch die stark steigende Stahlproduktion mehr als kompensiert, sodass sich die weltweite Produktion von Feuerfestmaterial in der Zeit von 2000 bis 2011 auf ca. 40 Millionen Tonnen verdoppeln konnte (siehe Diagramm 1).

Die Forschungsergebnisse der vorliegenden Arbeit sollen neue Erkenntnisse liefern, die zur weiteren Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit feuerfester Werkstoffe führen. Damit trägt diese Arbeit einen Teil zur beschriebenen, positiven Entwicklung bei.

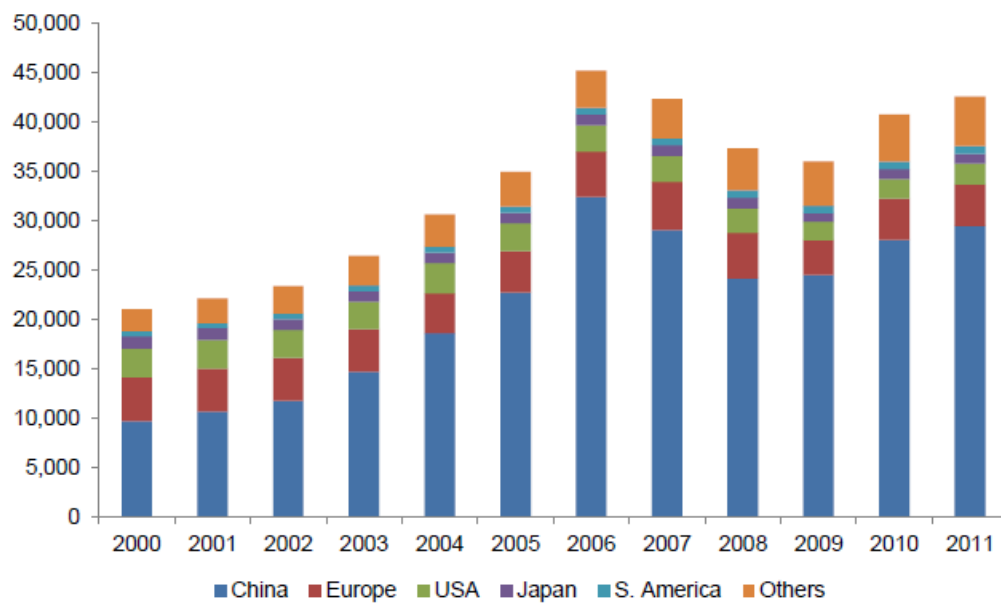


Diagramm 1: Entwicklung der Produktion von feuerfesten Erzeugnissen in 1000 to/a von 2000 bis 2011 nach Regionen. [Ros2012]

## 1.4. Aluminiumoxid als Rohstoff für feuerfeste Erzeugnisse

Durch die Entwicklung des Bayerprozesses durch Dr. Karl Josef Bayer<sup>1</sup> und die Etablierung der ersten Bayer-Aluminiumoxidfabrik 1895 in Gardanne, Frankreich, konnte sich Aluminiumoxid (Tonerde) zu einem industriellen Massenprodukt entwickeln [Har1990]. Im Jahr 2011 wurden weltweit ca. 96 Millionen Tonnen kalziniertes Aluminiumoxid nach dem Bayerprozess hergestellt [Ros2012; S. 54]. 90% davon wurden zu Aluminium weiterveredelt [Ros2012; S. 61].

Um die positiven Eigenschaften der  $\alpha$ -Phase des Aluminiumoxides (Korund), die bei der Kalzination von Aluminiumhydroxid erst ab ca. 1100°C auftritt, zu nutzen, erfahren die nichtmetallurgischen Aluminiumoxide bereits in der Herstellung eine höhere Temperaturbehandlung, als die metallurgischen Aluminiumoxide [Wef1990].

Ca. 1,2 Millionen Tonnen Bayerprozesstonerde werden jährlich als kalzinierte  $\alpha$ -Tonerde, Sinterkorund (Tabulartonerde), Schmelzkorund oder Tonerdezement in der Feuerfestindustrie verbraucht [Ros2012; S. 228].

Feuerfeste Werkstoffe aus reinem Korund bilden eine der hochwertigsten Gruppen dieser Materialien. Die grundlegenden Eigenschaftsunterschiede zwischen zementreichen und zementarmen Korundbetonen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Grundeigenschaften zweier Korundbetone mit unterschiedlichem Zementgehalt [Rou1997; S. 203 f.]

<b><u>Beton Typ</u></b>	<b><u>RC</u></b>	<b><u>ULCC</u></b>
Rohstoffbasis	Korund	Korund
Max. Betriebstemperatur / °C	1800	1800
Anmachwasser / l/100kg	7	4,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / %	96	99
CaO / %	3,6	0,5
Rohdichte / g/cm <sup>3</sup>	2,9	3,1
Offene Porosität / % <sub>vol</sub>	18	16
Kaltdruckfestigkeit / N/mm <sup>2</sup>	80	80

RC (Regular Castable): Zementreich, unverflüssigt

ULCC (Ultra low Cement Castable): Zementarm, verflüssigt

---

<sup>1</sup> 1887: Patent zur Fällung von Al(OH)<sub>3</sub> aus Natriumaluminatlauge

1892: Patent zur selektiven Extraktion von Aluminiumhydroxid aus Bauxit

Daraus geht hervor, dass die reine thermische Belastbarkeit eines unverflüssigten, zementreichen Korundbetons weder durch reduzierten Wassergehalt noch durch reduzierten Zementgehalt signifikant verbessert werden kann.

Dennoch wird in der aktuellen Forschung (vgl. Kap. 3.3) die Weiterentwicklung von verflüssigten, zementarmen zu zementfreien Korundbetonen vorangetrieben. Die Motivation für diese Entwicklungen ist in den Eigenschaften solcher Materialien im Feuerfesteinsatz begründet, denn durch die Reduzierung von Zementgehalt und Porosität eines Korundbetons lässt sich dessen Beständigkeit in Anwesenheit korrosiver Medien signifikant erhöhen. Tabelle 3 und Abbildung 1 illustrieren die Korrosionsbeständigkeit von Korund-Spinell-Feuerfestbetonen gegen eine industrielle Stahlpfannenschlacke. Je zementärmer und je dichter, desto höher ist die Beständigkeit einer Zustellung gegen Schlacke, was zu verbesserten Standzeiten und höherer Wirtschaftlichkeit führt [Sak2012].

Tabelle 3: Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeit von Korundbetonen gegen Pfannenschlacke [Sak2012]

<b>Beton Typ</b>	<b>CAC (LCC)</b>	<b>HA (NCC)</b>	<b>ColAlu (NCC)</b>
Rohstoffbasis	Korund	Korund	Korund
CaO / %	2	0	0
Offene Porosität / %	20,0	16,5	12,0
Infiltrationsindex / %	34,0	22,9	6,9
Verschleißindex / %	14,8	13,2	0,0

CAC: Tonerdezementbindung

HA: Bindung mit hydratisierbarer Tonerde

ColAlu: Bindung mit kolloidalem Aluminiumoxid

NCC: No cement castable; zementfrei, verflüssigt

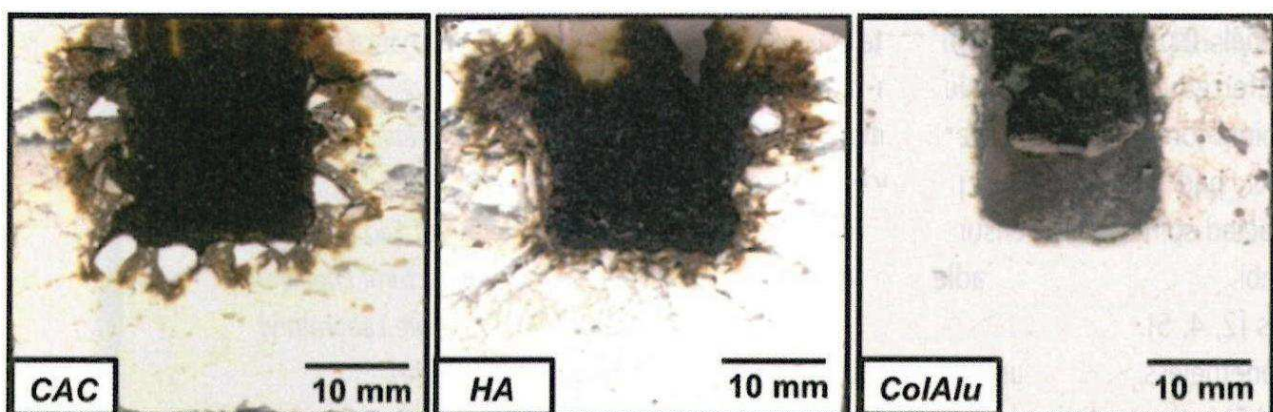
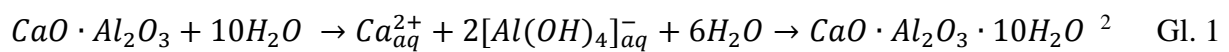


Abbildung 1: Tiegeltest von Korundbetonen gegen Pfannenschlacke [Sak2012]

## 2. Motivation und Zielstellung

### 2.1. Arbeitsthese

Die Abbindereaktionen von Kalziumaluminatzement werden von Möhmel [Möh2001] beschrieben. In Gleichung 1 wird beispielhaft die Reaktion von CA mit Wasser zu  $CAH_{10}$  dargestellt<sup>2</sup>:



Die Ionen der Kalziumaluminat (hydraulische Phase) gehen zunächst in Lösung, Kalzium als Kation, Aluminium als Anion (Tetrahydroxoaluminat). Die Verfestigung des Zementes beruht auf der Ausscheidung der Kalziumaluminathydrate aus der Lösung. Die neuen Hydrate nehmen ein größeres Volumen ein, als das aufgelöste, hydraulische Oxid und sind daher in der Lage, die Räume zwischen den Körnern zu füllen, bzw. die Gesteinskörnung eines Betons miteinander zu verkitten [Möh2001].

Zur Entwicklung der Arbeitsthese wurde besonderes Augenmerk auf die Zwischenstufe dieser Reaktion, die Lösung, gelegt. Es kann postuliert werden, dass nicht die Quelle der Ionen, sondern allein das Vorhandensein dieser in der Lösung die Voraussetzung für das Entstehen der Hydratphasen ist.

Kalziumoxid löst sich in Wasser nach der Gleichung 2:



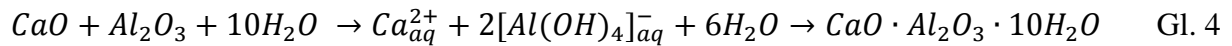
Aluminiumoxid löst sich unter ausreichend alkalischen Bedingungen in Wasser nach der Gleichung 3:



---

<sup>2</sup> Weder ist  $CaO \cdot Al_2O_3$  die einzige hydraulisch aktive, binäre Verbindung im System  $Al_2O_3$ - $CaO$ , noch ist  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$  das einzige Hydrat, welches entstehen kann. Um den Rahmen dieses Einführungskapitels nicht zu überziehen, wird diese Thematik erst in Kapitel 3.1. tiefer ausgeführt.

Vorausgesetzt es gelingt, die beiden Oxide CaO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dem Anmachwasser mit ausreichender Reaktivität zuzugeben, wird die hypothetische Reaktion nach Gleichung 4 ablaufen:

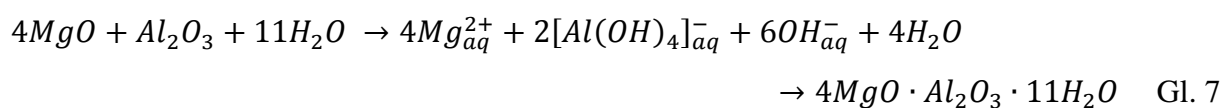
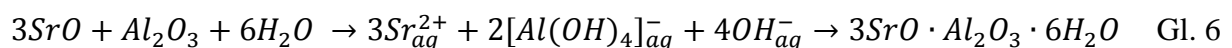
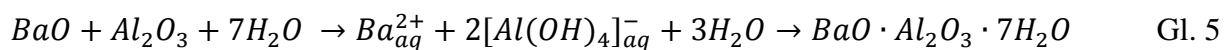


Eine solche Mischung aus CaO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann demnach als Alternative zu Zement, bzw. als alternatives hydraulisches Bindemittel angesehen werden.

Diese Hypothese kann auf die Erdalkalimetalloxide BaO, SrO und MgO ausgedehnt werden:

- Gessner *et al.* [Ges1985] und Thilo *et al.* [Thi1965] beschrieben im Zweistoffsystem BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Existenz von mindestens 2 hydraulisch aktiven, binären Verbindungen, BaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und BaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Das Hydratationsprodukt ist nach beiden Autoren das Bariumaluminathydrat BaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O.
- Carlson [Car1957] untersuchte die Hydratation von SrO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und konnte die Hydratationsprodukte SrO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O und 3SrO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O nachweisen, wobei ersteres nur bei einer Reaktionstemperatur von 1°C erzeugt werden konnte und bei Raumtemperatur in 3SrO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O zerfiel.
- Die einzige binäre Verbindung im Zweistoffsystem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO ist das Magnesiumaluminat MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Spinell) [Lev 1964], welches keine bekannte hydraulische Aktivität besitzt. In der Literatur finden sich allerdings Hinweise darauf, dass hydrotalcitähnliche „Magnesium-Aluminium-Hydroxide“, z.B. 4MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·11H<sub>2</sub>O [Bud2010] als Lösungs-Fällungsprodukte aus wässriger Lösung entstehen können.

Ausgehend von dieser Argumentation können die folgenden drei hypothetischen Reaktionsgleichungen (Gleichung 5 - 7) formuliert werden.



Vorausgesetzt, die Edukte BaO, SrO bzw. MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegen in einer ausreichend reaktiven Modifikation vor, sodass nach einer praxisgerechten Zeitspanne ein festigkeitsrelevanter Anteil

an Reaktionsprodukt entsteht, können auch Mischungen aus BaO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Alternative zu CAC angesehen werden.

### Vorversuche

Um die Arbeitsthese zu überprüfen, wurden Vorversuche an einer feinkörnigen, betonartigen Aluminiumoxidmasse durchgeführt. Die Zusammensetzung der Masse ist in Tabelle 4 aufgeführt. Die Rezeptur beinhaltet neben einer Sinterkorund-Körnung SK < 0,5 mm (T60, Almatix GmbH) zwei weitere kommerzielle, kalzinierte Aluminiumoxide, KTE 3µm mit einer mittleren Korngröße von 3 µm (Nabalox NO 315, Nabaltec AG) und RTE 3 mit einem D<sub>50</sub>-Wert von 0,8 µm (Nabalox NO 713-10, Nabaltec AG). Letztere ist die feinste reaktive Tonerde, die gängigerweise in Feuerfestbetonen als Microfüller eingesetzt wird. Das Verflüssigersystem besteht aus dem Polyacrylsäureester PAE 3 (Viscocrete 225 P, Sika Deutschland GmbH) und Zitronensäure (ZS; Technisch rein, Merck). Bei dem Magnesiumoxid handelte es sich um kaustisch gebrannte Magnesia (Nedmag 99, Nedmag B.V.), bei dem Kalziumoxid um Branntkalk (Kalkfabrik Netztal). Die anderen Erdalkalioxide bzw. -hydroxide waren von technischer Reinheit (Merck). Von den vier o. g. Erdalkalioxiden ließ nur MgO eine verarbeitbare Massekonsistenz zu, die anderen drei reagierten spontan und unter starker Wärmeentwicklung mit dem Wasser, was zu einem sofortigen Ansteifen der Masse führte. Aber auch die Hydroxide der Erdalkalimetalle Kalzium, Strontium und Barium konnten einen ähnlichen, zeitlich verzögerten Abbindeeffekt wie Magnesiumoxid in der Aluminiumoxidmasse auslösen. Allein die Masse des Blindversuches ohne Erdalkalioxid bzw. -hydroxid zeigte kein erkennbares Abbinden [Dün2013].

Tabelle 4: Masserezeptur, Abbindezeit und Kaltdruckfestigkeit der Vorversuche [Dün2013]

Erdalkalioxid, bzw. -hydroxid	<u>MgO</u>	<u>Ca(OH)<sub>2</sub></u>	<u>Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O</u>	<u>Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O</u>	<u>ohne</u>
SK 0-0,5 mm / %	49,5	49,5	49,3	49,3	50
KTE 3µm / %	33	32,85	32,4	32,6	33
RTE 3 (0,8µm) / %	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4
MO bzw. M(OH) <sub>2</sub> / %	0,5	0,65	1,3	1,1	---
PCE / %	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
ZS / %	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Wasser / ml/100g	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9
Abbindezeit / h	24	0,33	3,5	6	>> 48
KDF / MPa	2,8	2,2	1,6	1,3	n.b.

Wenn auch dieses Ergebnis die Arbeitsthese nicht vollends bestätigt, ist ein Effekt mit potenziell kommerzieller Nutzbarkeit durch diese Vorversuche nachgewiesen. Alle gemessenen Kaltdruckfestigkeiten sind jedoch weit entfernt von einem Niveau, das man als praxisgerecht bezeichnen kann. Die Festigkeitsmaximierung eines alternativen Bindemittels auf Aluminiumoxidbasis ist die eigentliche Motivation zur Durchführung dieser Arbeit.

## **2.2. Eingrenzung des Arbeitsfeldes**

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines alternativen Bindemittels auf Aluminiumoxidbasis, welches die Anforderungen an die Praxis der Herstellung und des Einsatzes moderner feuerfester Werkstoffe möglichst gut erfüllt. Die geringen Festigkeiten, die in den Vorversuchen ermittelt wurden, sind nur das augenscheinlichste Hindernis bei der kommerziellen Nutzung des Konzeptes, nach dem Aluminiumoxid mit einem Erdalkalimetalloxid ein (hoch-)feuerfestes Bindemittel bildet. Die gewünschten Eigenschaften eines Feuerfestbetons, der das alternative Bindemittel enthält, werden durch die folgende Argumentation definiert:

Das Bindemittel eines Feuerfestbetons ist üblicherweise kein Rohstoff, der aufgrund seines positiven Einflusses auf die Hochtemperatureigenschaften des Werkstoffes verwendet wird. Vielmehr ist es ein Mittel zum Zweck, welches die Gießformgebung feuerfester Werkstoffe überhaupt erst ermöglicht, denn ohne die abbindenden Eigenschaften eines Bindemittels wäre ein Entformen nach dem Gießen nicht möglich. Da Tonerdezement nach wie vor das am häufigsten verwendete Bindemittel für Feuerfestbetone ist [Ros2012; S. 283ff], sind es die Verarbeitungs- und Weiterverarbeitungseigenschaften von zementgebundenen Betonen, nämlich Mischverhalten, Konsistenz, Abbindezeit, Festigkeit nach Abbinden und das Verhalten beim ersten Aufheizen, mit denen sich jedes zementfreie Bindemittel messen muss. Der Konsistenzbereich, in dem zementgebundene Feuerfestbetone verarbeitet werden können, ist sehr weit und reicht von plastischen Spritzmassen über Betone, die nur unter Einsatz von Vibration zum Fließen gebracht werden können bis hin zu frei fließenden Massen. Folglich muss die Aufgabenstellung bei der Entwicklung des alternativen Bindemittels lauten, eine Abbindezeit und eine Festigkeit zu erreichen, die auch mit



tonerdezementgebundenen Betonen erreicht werden. Bezüglich der Abbindezeit bedeutet dies, dass nicht ein Zielwert definiert werden kann, den es exakt zu treffen gilt, sondern die Flexibilität zu schaffen, die Abbindegeschwindigkeit des Bindemittels frei in weiten Bereichen einzustellen, so wie es beim Einsatz von Zement durch die geringe Zugabe von bekannten Abbinderegulatoren möglich ist [Myh2008]. Die Kaltdruckfestigkeit zementgebundener Betone kann in der Praxis bei über 100 MPa liegen [Kri1994]. Angesichts der Tatsache, dass die Festigkeiten der Massen in den Vorversuchen bei weniger als 3 % dieses Wertes lagen, muss ein weiteres Ziel dieser Arbeit sein, die Festigkeit des alternativen Bindemittels signifikant zu steigern. Am Ende dieser Arbeit soll die Erkenntnis stehen, mit welchen Mitteln die Festigkeit einer abgebundenen Masse, die das alternative Bindemittel enthält, verbessert werden kann und welches Festigkeitsniveau überhaupt in diesem System erreichbar ist. Die Frage, ab welchem Festigkeitswert ein abgebundener Beton in der Praxis handelbar ist, kann nicht mit Hilfe der Literatur beantwortet werden. Die nötige Mindestfestigkeit hängt von der Geometrie des Bauteils und von den fertigungsspezifischen Randbedingungen ab, unter denen das Feuerfestbauteil hergestellt werden soll. Die Angaben von Industriepartnern, die sich in diese Entwicklung eingebracht haben, reichen von 5 MPa bis 50 MPa. Je höher die Festigkeit, die mit dem alternativen Bindemittel erreicht werden kann, desto größer die Nische, in der es eine praxisgerechte Alternative zu Zement darstellt.

Es ist nach DIN 51060 die Schmelz- bzw. Erweichungstemperatur eines feuerfesten Materials, die dessen Feuerfestigkeit charakterisiert. Wie aber bereits in Kapitel 1.4. dargelegt wurde, sind es die Einsatzigenschaften unterhalb der Erweichungstemperatur, wie Erosionsbeständigkeit oder Korrosionsbeständigkeit eines Werkstoffes, die seine Haltbarkeit in der Hochtemperaturanwendung definieren. Zementfreie Bindemittel auf Basis von Aluminiumoxid [Van1996] oder Magnesiumoxid [Sal2011] werden in der Literatur beschrieben und können bereits CAC in einigen Anwendungen ersetzen, und zwar, weil die daraus hergestellten Betone den zementgebundenen Alternativen in ebendiesen Eigenschaften überlegen sind, und, obwohl die zementfreien Massen in mindestens einer der oben beschriebenen Verarbeitungs- und Weiterverarbeitungseigenschaften Schwächen gegenüber zementhaltigen Massen aufweisen. Verbesserte thermomechanische und chemische Eigenschaften gegenüber zementgebundenen Betonen sind der Schlüsselfaktor für den Erfolg von zementfreien Massen. Dieser Aspekt bildet die Grundlage für die Rahmenbedingungen dieser Arbeit. Um die Verarbeitungseigenschaften zu verbessern darf keine Maßnahme ergriffen werden, welche die thermomechanischen Eigenschaften theoretisch negativ beeinflussen kann.

## Die Komponente Erdalkalimetalloxid

Obwohl die reine Schmelz- bzw. Erweichungstemperatur nur eine geringe Aussagekraft für die Leistungsfähigkeit eines Feuerfestwerkstoffes besitzt, soll zunächst mit Hilfe der Zweistoffsysteme  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MO}$  (siehe Diagramm 2 - 5) der Einfluss der Erdalkalimetalloxide auf die Schmelztemperatur und somit der theoretische Einfluss auf die Feuerfestigkeit eruiert werden.

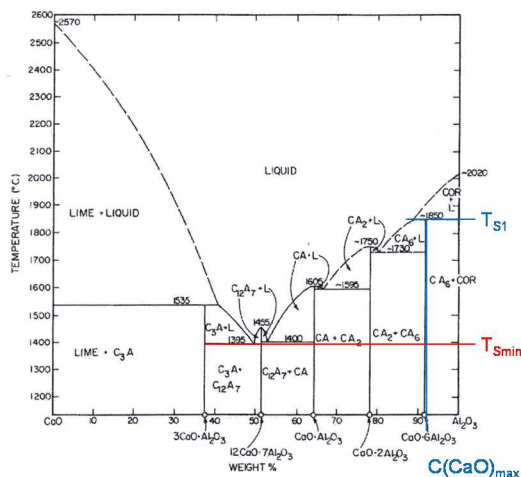


Diagramm 2: Zweistoffsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  nach [Mua1965]

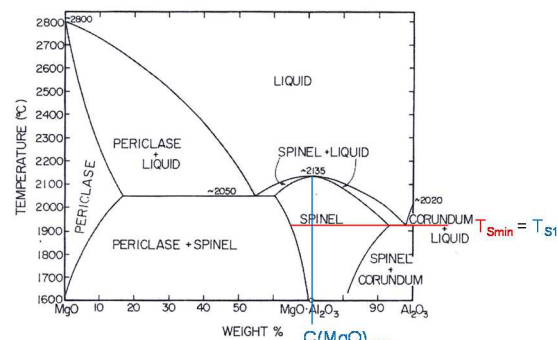


Diagramm 3: Zweistoffsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  nach [Mua1965]

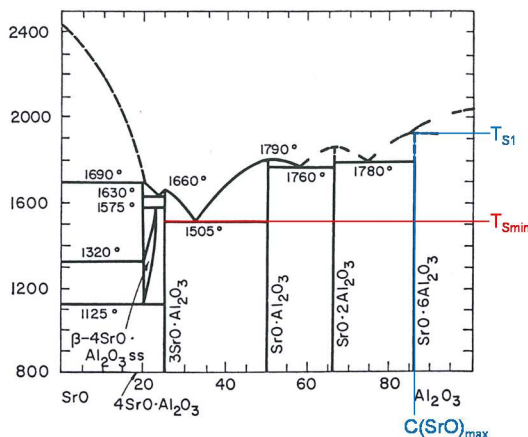


Diagramm 4: Zweistoffsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SrO}$  nach [Mas1959]

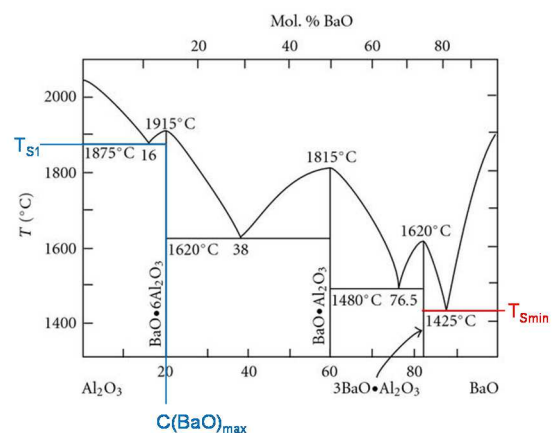


Diagramm 5: Zweistoffsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$  nach [Tor1952]

Diagramm 2 - 5: Die vier Phasendiagramme der Zweistoffsysteme  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MO}$ . Die jeweils niedrigste, eutektische Temperatur ( $T_{Smin}$ ), die eutektische, bzw. peritektische Temperatur, die an das reine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angrenzt ( $T_{S1}$ ) und der maximale Gehalt an MO, der im thermodynamischen Gleichgewicht noch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zulässt ( $C(\text{MO})_{max}$ ) sind eingezeichnet.

Die Schmelztemperatur von reinem Aluminiumoxid liegt bei 2050°C. Die Schmelztemperatur des jeweiligen Erdalkalimetalloxides liegt in allen Fällen, außer Bariumoxid, höher. Das Konzept des alternativen Bindemittels ist es, die beiden Komponenten des Bindemittels  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und MO als separate (pulverförmige) Stoffe einzusetzen. Im realen Werkstoff existieren also immer Kontaktstellen zwischen Partikeln der beiden Oxide. Folglich wird es, egal wie gering

der Anteil des Erdalkalimetalloxides auch ist, beim ersten Aufheizen lokal begrenzte, temporäre Schmelzen ab Überschreitung der niedrigsten eutektischen Temperatur im Zweistoffsystem ( $T_{Smin}$ ) geben, die im Feuerfesteinsatz Kriecheffekte, bzw. ein Erweichen begünstigen können. Alle vier Phasendiagramme enthalten mindestens eine binäre Verbindung. Um die höchste Feuerfestigkeit zu erzielen, sollte der Gehalt an MO im Werkstoff niedriger sein, als in der aluminiumoxidreichsten, binären Verbindung ( $C(MO)_{max}$ ). Nachdem der Phasenbestand des Werkstoffes dann in das thermodynamische Gleichgewicht übergegangen ist, besteht dieser nur noch aus Korund und der aluminiumoxidreichsten, binären Verbindung. Die Erweichungstemperatur des Werkstoffes wäre in diesem Fall die erste charakteristische Schmelztemperatur vom reinen Aluminiumoxid kommend ( $T_{S1}$ ). Im Phasendiagramm  $Al_2O_3$ -MgO ist dies ein Eutektikum, in den anderen drei Phasendiagrammen ein Peritektikum. Tabelle 5 illustriert, dass Magnesiumoxid nach dieser Betrachtung den geringsten negativen Einfluss auf die Feuerfestigkeit eines  $Al_2O_3$ -reichen Feuerfestbetons hat.

Tabelle 5: Herleitung der theoretischen Feuerfestigkeit in den vier Zweistoffsystemen  $Al_2O_3$ -MO

<b>Zweistoffsystem</b>	<b><math>T_{S1}</math> / °C</b>	<b><math>C(MO)_{max}</math> / ma%</b>	<b><math>T_{Smin}</math> / °C</b>	<b>Phasenbestand im Gleichgewicht</b>
$Al_2O_3$ - CaO	1850	8,5	1395	$Al_2O_3 +$ $CaO \cdot 6 Al_2O_3$
$Al_2O_3$ - MgO	1994	28,6	1994	$Al_2O_3 +$ $MgO \cdot Al_2O_3$
$Al_2O_3$ - SrO	1920	14,5	1505	$Al_2O_3 +$ $SrO \cdot 6 Al_2O_3$
$Al_2O_3$ - BaO	1875	20,3	1425	$Al_2O_3 +$ $BaO \cdot 6 Al_2O_3$

In den drei Zweistoffsystemen des Aluminiumoxides mit CaO, BaO und SrO existieren hydraulisch aktive, binäre Verbindungen. Das heißt, Feuerfestbetone, die sich in ihrer Zusammensetzung in einem dieser Zweistoffsysteme bewegen, sind technologisch bereits über die Zementroute herstellbar [Cha2009], [Bra1961]. Die einzige binäre Verbindung im System  $Al_2O_3$ -MgO besitzt hingegen keine hydraulische Aktivität, weshalb die Entwicklung eines alternativen Bindemittels, welches sich in diesem Zweistoffsystem bewegt, eine neue technologische Möglichkeit eröffnen würde, die über die gängige Zementtechnologie nicht

verfügbar ist. Die bisherigen Möglichkeiten ungeformte Feuerfesterzeugnisse, die ausschließlich aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  bestehen, herzustellen, nämlich durch die Verwendung von hydratisierbarem Aluminiumoxid oder hydratisierbarem Magnesiumoxid, bringen technologische Nachteile mit sich. Inwiefern das alternative Bindersystem diese Nachteile auch bedingen wird, wird am Ende dieser Arbeit überprüft. Feuerfesterzeugnisse, die aus Korund und Spinell bestehen, weisen zudem den Vorteil auf, eine hohe Infiltrationsbeständigkeit gegen metallurgische Schlacken zu besitzen, weil der Spinell gewisse Reaktionen mit der Schlacke eingeht, die deren Viskosität anheben [Rac2004]. Magnesiumoxid ist demnach das einzige Erdalkalimetalloxid, welches in Kombination mit Aluminiumoxid zu einem Bindemittel führt, das die Herstellung eines Feuerfestbetons ermöglicht, der

- die höchste Feuerfestigkeit aufweist
- die besten Standzeiten unter korrosiver Beanspruchung verspricht
- sich in einem Zweistoffsystem bewegt, das über die Zementtechnologie nicht zugänglich ist.

### Die Komponente Aluminiumoxid

Übergangsaluminiumoxide zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine signifikante hydraulische Aktivität besitzen. Das Hydratationsverhalten einiger nicht- $\alpha$ -Tonerden ist bereits in der Literatur beschrieben [Roe2006]. Speziell für diesen Zweck hergestellte  $\rho$ -Aluminiumoxide werden bereits unter dem Begriff „Hydratisierbare Tonerden“ als Bindemittel für Feuerfestbetone vermarktet [Van1996]. Auch die Kombination von  $\rho$ -Aluminiumoxid mit Magnesiumoxid als Bindemittelsystem ist bereits beschrieben [Vez1998]. Eine weitere typische Eigenschaft von nicht- $\alpha$ -Tonerden sind eine niedrige Reindichte und hohe spezifische Oberfläche, beides Pulvereigenschaften, die die Packungsdichte eines Betons reduzieren und so eine erhöhte Porosität verursachen können. Wie bereits in Kap. 1.4. festgestellt, sollten hochfeuerfeste, korrosionsbeständige Betone jedoch die niedrigste mögliche Porosität besitzen. Daher wird in dieser Arbeit die Entwicklung eines alternativen Bindemittels, bestehend aus Magnesiumoxid und  $\alpha$ -Aluminiumoxid in den Fokus gestellt. Die Teilnahme von  $\alpha$ -Aluminiumoxid an Hydratationsreaktionen ist in der Literatur der letzten drei Jahrzehnte nicht beschrieben. Es ist davon auszugehen, dass die Hydratationsfähigkeit von  $\alpha$ -Aluminiumoxid extrem gering ausgeprägt ist, wenn diese überhaupt nachgewiesen werden kann. Diese zu

beschreiben und als Bestandteil eines hydraulischen Bindemittels nutzbar zu machen, ist eine der wissenschaftlichen Herausforderungen dieser Arbeit.

### Der Beton zum Bindemittel

Ein alternatives Bindemittel welches aus Aluminiumoxid und Magnesiumoxid besteht, wird zwangsläufig die feinste Kornfraktion in einem gängigen Feuerfestbeton stellen, da sich reaktive Tonerden als Aluminiumoxidkomponente anbieten. Die gröberen Matrix- und Körnungsanteile des Betons beeinflussen maßgeblich seine Anwendungseigenschaften. Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und Spinell sind als Feuerfestkörnung kommerziell verfügbar und würden theoretisch zusammen mit dem alternativen Bindemittel in hochfeuerfesten, ungeformten Erzeugnissen resultieren. Magnesiumoxid besitzt die höchste Schlackenbeständigkeit dieser drei Stoffe. Da MgO jedoch die Eigenschaft besitzt, sich beim Trocknen des Betons und beim Dehydratisieren des hydraulischen Bindemittels in Brucit umzuwandeln und dabei eine Volumenvergrößerung zu verursachen, die das Bauteil schädigt, bzw. zerstört [Pen2014], kann es bislang nicht als Rohstoff für alle ungeformten Feuerfesterzeugnisse eingesetzt werden. Für das Konzept des zu untersuchenden alternativen Bindemittelsystems kommt Magnesiumoxid als Feuerfestkörnung daher nicht in Frage. In der Anwendung unter korrosivem Angriff durch metallurgische Schlacke besitzt Spinell die höchste Infiltrationsbeständigkeit und Aluminiumoxid die höchste Korrosionsbeständigkeit. Spinell bildende Korundbetone mit 10 % - 30 % Spinellgehalt haben sich als der beste Kompromiss erwiesen, wobei der Spinell in der Matrix des Betons untergebracht wird [Mor1988]. Daher werden die Körnungen der Testbetone, die in dieser Arbeit verwendet werden, in den Fraktionen 10 µm - 6 mm aus Sinterkorund bestehen.

## 2.3. Zielformulierung

In die Definition der Zielstellung fließen zwei Hauptaspekte ein, die nur in Kombination miteinander ein wissenschaftlich neues Arbeitsfeld ergeben und wirtschaftlich verwertbare Ergebnisse versprechen:

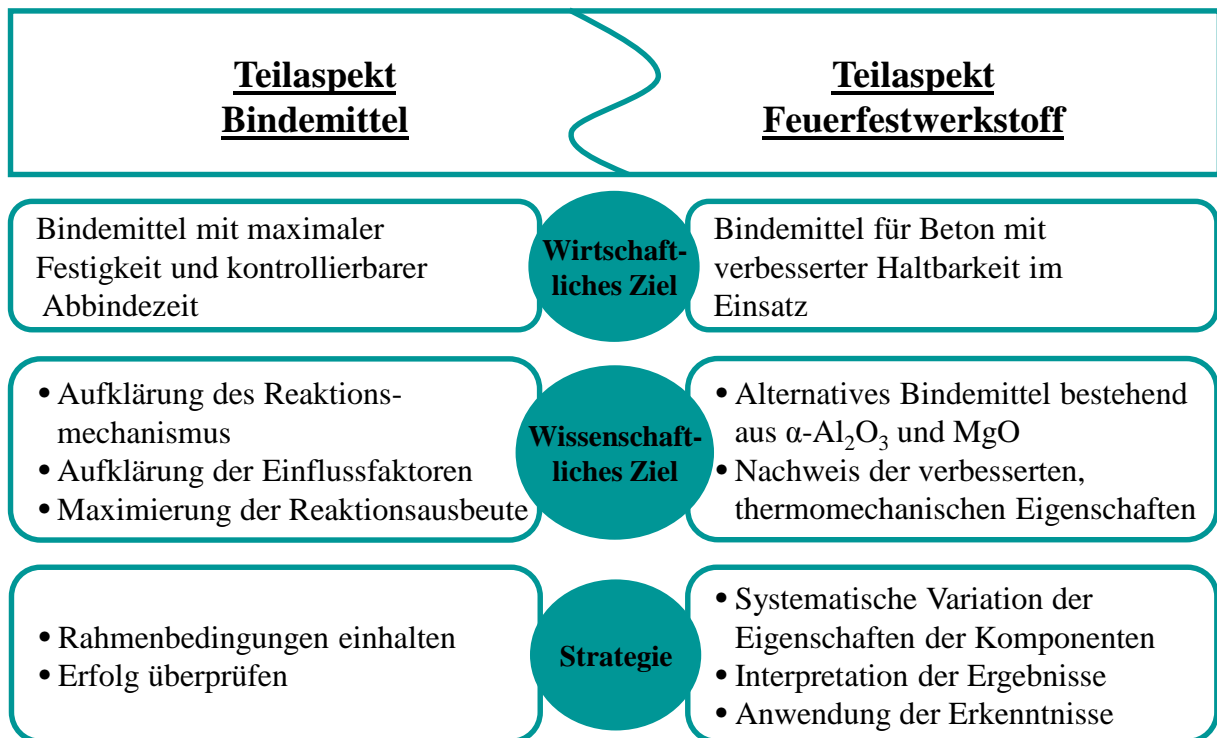


Abbildung 2: Illustration des Zielkomplexes dieser Arbeit

Der Hauptaspekt, der in dieser Arbeit sowohl theoretisch, als auch experimentell ausführlich behandelt wird, ist das Ziel, die Festigkeit des alternativen Bindemittels nach dem Abbinden und Erhärten zu maximieren und die Abbindezeit steuern zu können. Dazu wird der Einfluss ausgewählter Variablen, unter Beachtung der o.g. Einschränkungen, auf das Abbinden und Erhärten sowie auf die Entstehung von Hydratationsprodukten untersucht. Neben den Variablen Partikelgröße und Reinheit, die die beiden oxidischen Komponenten des alternativen Bindemittels betreffen, wird auch der Einfluss des Betonverflüssigers ermittelt. Die Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen sollen dazu herangezogen werden, den Reaktionsmechanismus zu verstehen und daraus ein Modell für den Reaktionsmechanismus des alternativen Bindemittels mit Wasser abzuleiten.

Die Werkstoffeigenschaften des Feuerfestmaterials im Hochtemperatureinsatz sind ein zweiter Aspekt, dieser Arbeit. Anhand von theoretischen Betrachtungen wird festgelegt, welche Mittel überhaupt zur experimentellen Optimierung des ersten Aspektes herangezogen werden dürfen:

Zur Erreichung des Zieles darf die Aluminiumoxidkomponente folglich nur in der  $\alpha$ -Modifikation vorliegen. Die Korngrößenverteilung und der Kornhabitus beider Komponenten können frei variiert werden, solange sie die Packungsdichte der Masse nicht negativ beeinflussen. Beide Komponenten müssen mindestens technische Reinheit aufweisen. Der Einfluss dieser Variablen auf die thermomechanischen Eigenschaften und die chemische Beständigkeit feuerfester Erzeugnisse ist in der Literatur umfassend beschrieben. Die Einhaltung dieser Rahmenbedingungen soll zu dem gewünschten, verbesserten Feuerfestwerkstoff führen. Am Ende dieser Arbeit steht die experimentelle Überprüfung, der Einsatzeigenschaften.

Da es für das Mischen [Kra2015] und das erste Aufheizen [Car2004] von problematischen Massen technologische Lösungen gibt, sollen diese Eigenschaften des alternativen Bindemittels in dieser Arbeit zwar beschrieben, aber nicht untersucht und optimiert werden.

Die Konsistenz kann hauptsächlich über die Korngrößenverteilung des Betons eingestellt werden [Myh2008]. Deshalb ist die Betonkonsistenz ein Thema, das bei der Entwicklung des alternativen Bindemittels nur am Rande behandelt wird.

### 3. Grundlagen

#### 3.1. Hydratationsvorgänge

##### 3.1.0. Lösungsschemische Grundlagen

Da sich diese Arbeit mit den Reaktionen von Aluminiumoxid und Magnesiumoxid in wässriger Lösung beschäftigt, wird zunächst eine Betrachtung der chemischen Grundlagen von Lösungs- Fällungsreaktionen vorgenommen.

##### Quantitative Löslichkeit

Unter der quantitativen Löslichkeit eines Stoffes in einem Lösungsmittel versteht man die maximale Konzentration an gelöstem Stoff in einer gesättigten Lösung. Das Lösen ist im Allgemeinen eine reversible Reaktion d. h., dass durch Entzug des Lösemittels (z.B. durch Verdampfung) der gelöste Stoff wieder ausgeschieden werden kann. Gleichung 8 illustriert am Beispiel von Magnesiumhydroxid die Lösungs- und Fällungsreaktion in wässriger Lösung.



(s): ungelöster Feststoff

(aq): gelöster Stoff

Im Zustand der gesättigten Lösung ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion genauso groß wie die Geschwindigkeit der Rückreaktion und das System befindet sich im chemischen Gleichgewicht. Die Konzentration von gelöstem Stoff in einer gesättigten Lösung wird durch das Löslichkeitsprodukt (Gleichung 9) beschrieben:

$$L(A_aB_b) = c^a(A) \cdot c^b(B) \quad \text{Gl. 9}$$

Dabei sind A und B die Ionen des gelösten Stoffes, a und b die Anzahl der Ionen A und B pro Formeleinheit des (ungelösten) Stoffes und  $L(A_aB_b)$  die Löslichkeitskonstante des Stoffes.

[Win1997], [Mor2003]



Wenn einzelne Ionen der Lösung zu- bzw. abgeführt werden, wird in das chemische Gleichgewicht eingegriffen. Im Falle der Lösung von Hydroxiden kann dies zum Beispiel durch die Zugabe von Säuren oder Basen geschehen. Daher besitzen Metallhydroxide im Allgemeinen im sauren Milieu eine höhere Löslichkeit, als im basischen. [Mor2003]

Eine Ausnahme hiervon bildet das amphotere Aluminiumhydroxid, welches im sauren Bereich unter Abgabe von  $\text{OH}^-$ -Ionen basisch und im basischen Bereich nach Gleichung 10 den Tetrahydroxoaluminatkomplex bildet und sauer reagiert.

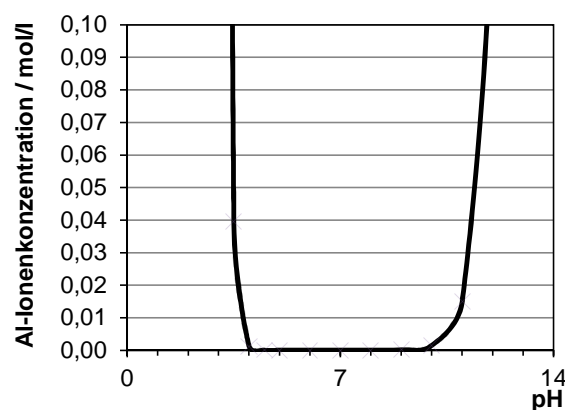


Diagramm 6: Abhängigkeit der Sättigungskonzentration von Al-Ionen in wässriger Lösung in Abhängigkeit des pH-Wertes nach Wefers [Wef1972]

Tabelle 6: die Löslichkeitsprodukte von Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid

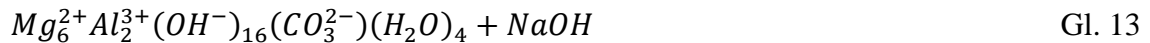
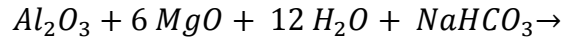
$L(\text{Mg}(\text{OH})_2) = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c((\text{OH})^-)^2 = 8,9 \cdot 10^{-12} \text{mol}^3 \text{l}^{-3}$	bei 25°C	[Mor2003]
$L(\text{Al}(\text{OH})_3) = c(\text{Al}^{3+}) \cdot c((\text{OH})^-)^3 = 5 \cdot 10^{-33} \text{mol}^4 \text{l}^{-4}$	bei 25°C	[Mor2003]
$L(\text{Al}(\text{OH})_3) = c(\text{Al}(\text{OH})_4^-) \cdot c(\text{H}^+) = 1,8 \cdot 10^{-13} \text{mol}^2 \text{l}^{-2}$	bei 20°C	[Wef1972]

### Sonderfall - Lösung von Oxiden

Einige Metalloxide, darunter auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$ , reagieren mit Wasser unter der Bildung von Hydroxiden. Die Gleichungen 11 und 12 stellen die zugehörigen Brutto-Reaktionsgleichungen dar [Mor2003].



In den folgenden Kapiteln wird geschildert, dass die Reaktion der beiden o.g. Oxide mit Wasser zu einem Schichtdoppelhydroxid (LDH) führen kann, siehe Gleichung 13.



Mithilfe der Gibbs-Energie (freien Reaktionsenthalpie)  $\Delta G$  lässt sich rechnerisch (Gleichung 14) überprüfen, ob eine hypothetische Reaktion auch freiwillig abläuft.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S =$$

$$\sum H^0_{Produkte} - \sum H^0_{Edukte} - T \cdot (\sum S^0_{Produkte} - \sum S^0_{Edukte}) \quad \text{Gl. 14}$$

Dabei ist  $H^0$  die Bildungsenthalpie des jeweiligen Reaktionsproduktes bzw. -eduktes unter Standardbedingungen,  $S^0$  die Standardentropie und  $T$  die thermodynamische Temperatur (in K). Ist  $\Delta G$  kleiner als Null, handelt es sich um eine exergonische Reaktion, das heißt, die Reaktion läuft freiwillig ab. Da die thermochemischen Daten  $H^0$  und  $S^0$  zu LDH-Mineralen nicht bekannt sind, bleibt es bei dieser theoretischen Betrachtung.

Die Reaktionsmechanismen dieser Hydratationsreaktionen können jedoch abhängig von den jeweiligen Reaktionsbedingungen (z. B.: Temperatur, pH, Konzentration) unterschiedlich sein und sind noch heute Gegenstand der Forschung (Siehe Kapitel 3.1.1. – 3.1.5.).

Die Lösungsreaktion von Oxiden ist eine Reaktion erster Ordnung und folgt theoretisch dem Geschwindigkeitsgesetz Gleichung 15, welches die momentane Lösungsrate ( $V_{\text{Lösung}}$ ) beschreibt.

$$V_{\text{Lösung}} = \frac{dC(\text{Oxid})}{dt} = k \cdot C(\text{Oxid}) \quad \text{Gl. 15}$$

Dabei ist  $C(\text{Oxid})$  die Konzentration des jeweiligen Oxids im Lösemittel und  $k$  die Geschwindigkeitskonstante. Dieser idealisierte Zusammenhang, indem  $k$  eine Stoffkonstante ist, lässt sich jedoch auf reale Oxide nicht anwenden, da die Lösungsgeschwindigkeit neben der Konzentration an zu lösendem Stoff auch durch dessen Reaktivität (Spezifische Oberfläche, Reinheit, Kristallinität, etc.) beeinflusst wird.

Einige Oxide sind so reaktionsträge, dass sie auch bei Auslagerung in einer stark untersättigten Lösung keine relevante Auflösung zeigen. Diese Eigenschaft wird für  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sowohl für den sauren [Dash2008], [Curk2009], als auch für den basischen pH-Bereich [Zak2006] berichtet.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird daher häufig als unlöslich bezeichnet, obwohl lediglich zu wenig Zeit oder

Aktivierungsenergie zur Erreichung des thermodynamischen Gleichgewichtes aufgewendet wurde. Unstrittiger wäre die Bezeichnung als schwer löslich.

Darüber hinaus wird der Umsatz von realen Hydratationsreaktionen häufig durch sogenannte Passivierungseffekte limitiert. In solchen Fällen entstehen mehr oder weniger dichte Hydratstrukturen auf den Oxidpartikeln, die das Fortschreiten der Reaktion zwischen Oxid und Wasser hemmen oder gar stoppen können.

[Göt2006], [Lef2002], [Fru1985]

Eine elektrochemische Betrachtung der Vorgänge auf der Partikeloberfläche in wässriger Suspension findet sich in Kapitel 3.3.

### 3.1.1. Hydratation von Tonerdezement

Diese Arbeit beschäftigt sich im Fokus mit der Untersuchung der Abbindereaktion eines zementfreien, neuen Bindemittels. Die Abbindereaktionen der Kalziumaluminatzeemente hingegen werden im Jahre 1856 erstmals in der Literatur erwähnt [Kop1990] und sind heutzutage dementsprechend gut untersucht. Der Hintergrund dieses Kapitels ist es, die Grundlagen und die aktuellen Forschungsfelder zu den Abbindereaktionen von Kalziumaluminatzement aufzuzeigen, da einerseits dieses Bindemittel mit seinen Eigenschaften den technologischen Maßstab setzt und andererseits Ähnlichkeiten im Abbindeverhalten beider Bindemittelsysteme zu erwarten sind. Letztere Annahme erschließt sich vor allem aus der Arbeitsthese (vgl. Kap. 2.1) und wird im Kapitel 4.3.1. überprüft.

Im System  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  existieren mehrere hydraulisch aktive, binäre Verbindungen. Die Hauptklinkerphasen in einem modernen Kalziumaluminatzement, der eine chemische Zusammensetzung von ca. 70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und ca. 30 %  $\text{CaO}$  aufweist (CAC), bilden das Kalziummonoaluminat ( $\text{CA}$ )<sup>3</sup> und das Kalziumdialuminat ( $\text{CA}_2$ ). Von diesen beiden Klinkerphasen besitzt die erste die höhere hydraulische Aktivität, also die höchste Abbindegeschwindigkeit.

Klaus *et al.* [Kla2015] konnten durch kalorimetrische Untersuchungen darstellen, dass die hydraulische Phase CA in den ersten Stunden nach der Wasserzugabe vollständig hydratisiert, während die hydraulisch weniger aktive Phase  $\text{CA}_2$  selbst innerhalb von 48 h nicht vollständig hydratisiert. Dadurch liefert die Phase CA den bei weitem höchsten Beitrag zur Frühfestigkeit, während die Phase  $\text{CA}_2$  signifikant erst zur Erhärtung bei längerer Hydratationszeit beiträgt. Somit begründen die Forscher, warum beide Phasen Hauptbestandteil leistungsfähiger Tonerdezemente sind.

Die kalziumoxidreicheren Phasen  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  und  $\text{C}_3\text{A}$  besitzen eine noch höhere hydraulische Aktivität als CA, sind aber aufgrund ihrer geringeren Feuerfestigkeit in hochwertigen Kalziumaluminatzementen unerwünscht. Die kalziumoxidärmere Phase  $\text{CA}_6$  weist nur eine minimale hydraulische Aktivität auf und spielt deswegen eine untergeordnete Rolle als

---

<sup>3</sup> Um chemische Formeln und Gleichungen zu vereinfachen wird in dieser Arbeit die in der Zement- und Keramikbranche gängige Oxidschreibweise verwendet:

C:  $\text{CaO}$

A:  $\text{Al}_2\text{O}_3$

M:  $\text{MgO}$

S:  $\text{SiO}_2$

H:  $\text{H}_2\text{O}$

Bestandteil von CAC [Kop1990].  $CA_6$  bildet sich allerdings beim Sintern von tonerdereichen Betonen durch Reaktion der Phasen CA und  $CA_2$  mit Aluminiumoxid. [Möh2002]

Um eine noch höhere Feuerfestigkeit zu erreichen, können Tonerdezemente mit einem  $Al_2O_3$ -Gehalt von 80 % verwendet werden. Roesel *et al.* [Roe1982] beschreiben die Herstellung und die Hydratation von solchen Zementen für die Anwendung in hochfeuerfesten Erzeugnissen. Da sich ein Phasenbestand von CA und  $CA_2$  im ungefähren Mengenverhältnis von 1:1 als optimal herausgestellt hat, um einen guten Kompromiss aus Frühfestigkeit und Erhärtung zu erzielen, werden die Klinkerphasen dieser hochwertigen Kalziumaluminatzemente üblicherweise auf 30 % CaO und 70 %  $Al_2O_3$  eingestellt. Bei der Aufmahlung des Zementklinkers wird kalzinierte Tonerde als Zumahlstoff verwendet um den gewünschten  $Al_2O_3$ -Gehalt zu erreichen. 80 %ige Tonerdezemente weisen deshalb dieselbe Temperaturabhängigkeit der Hydratationsprodukte auf, wie die 70 %igen CACs (s. u.).

#### Die Hydratationsprodukte der Kalziumaluminat

Kopanda *et al.* [Kop1990] fassen die Reaktionen der Kalziumaluminat mit Wasser zusammen. Bereits beim ersten Kontakt zwischen Zement und Wasser beginnt die Entstehung der Hydratationsprodukte. Bei niedriger Abbinde­temperatur können sich zunächst metastabile Hydratationsprodukte bilden, die sich bei Temperaturerhöhung oder Alterung in die stabilen Hydratationsprodukte umwandeln. Liegt die Temperatur bereits während der Hydratation über 35°C, entstehen die stabilen Hydratationsprodukte sofort. Welches Kalziumaluminat als Edukt für die Hydratationsreaktion eingesetzt wird hat somit keinen Einfluss darauf welche Hydratphasen nach dem Trocknen vorliegen, sondern lediglich darauf, wie hoch der Anteil der AH-Phasen an den Hydratationsprodukten ist. Tabelle 7 illustriert den Einfluss der Abbinde­temperatur auf den Phasenbestand des hydratisierten Kalziumaluminatzementes. Abbildung 3 zeigt, nach welcher Systematik sich die Hydrate bei anschließender Aufheizung des Feuerbetons wieder zersetzen.

Aus dieser Abhängigkeit des qualitativen Phasenbestandes ergeben sich die folgenden Konsequenzen:

- Dieselbe Betonrezeptur entwickelt bei niedriger Abbinde­temperatur eine deutlich höhere Festigkeit, als bei höherer Abbinde­temperatur weil ein höherer Volumenanteil an Hydraten entsteht.

- Da bei Alterung der Hydratphasen dieselben Umwandlungen stattfinden, wie bei Temperaturerhöhung, erleidet ein bei niedriger Temperatur abgebundener Beton einen zeitlich verzögert eintretenden Festigkeitsverlust.
- Ein Beton, der unterhalb von 32°C abgebunden ist, enthält nicht nur kristalline, sondern auch amorphe Hydrate, die ein weniger permeables Betongefüge bewirken. Ein solcher Beton kann bei schnellem Trocknen (z.B. bei Temperaturen >150°C) hohe Wasserdampfdrücke in den Poren aufbauen und neigt eher zum Bersten, als ein Beton mit derselben Rezeptur, aber bei einer Abbinde­temperatur oberhalb von 32°C.

[Kop1990]

Tabelle 7: Einfluss der Abbinde­temperatur auf die Hydratationsprodukte von Kalziumaluminatzement mit 70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach Kopanda *et al.* [Kop1990]

<u>Abbinde­temperatur</u> / °C	<u>Hydratationsprodukte</u>	<u>Relatives Volumen</u> / %
< 21	$\text{CAH}_{10}$	100
21 - 32	$\text{C}_2\text{AH}_8$ $\text{AH}_x$ , $\text{AH}_3$ (Gel)	63
32 - 35	$\text{C}_2\text{AH}_8$ $\text{AH}_3$ (Bayerit)	k.a.
> 35	$\text{C}_3\text{AH}_6$ $\text{AH}_3$ (Bayerit)	47

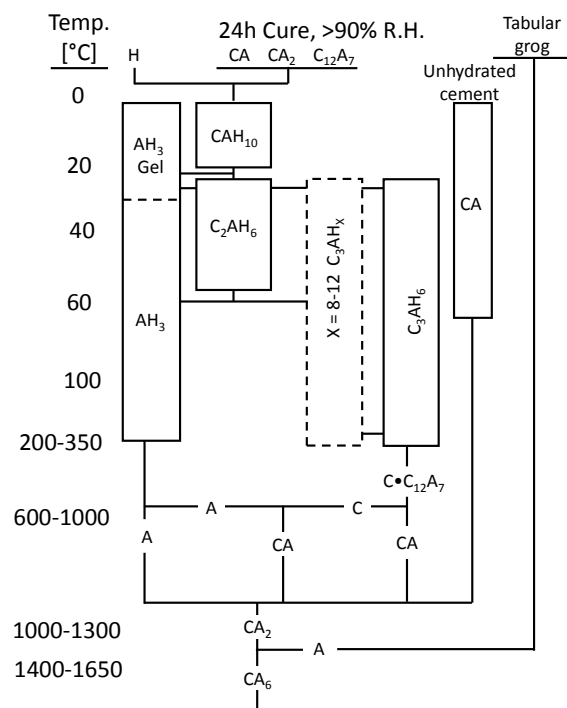


Abbildung 3: Systematik der Hydratation und dehydratation von CAC in reinem Korundbeton nach Kopanda *et al.* [Kop1990]

## Hydratationsmechanismen der Kalziumaluminat

Beim ersten Kontakt zwischen Klinkermineralen und Wasser wird die Oberfläche der Zementpartikel mit  $\text{OH}^-$ -Ionen belegt. Die Löslichkeit der hydroxylierten CA-Phasen ist sehr viel höher als die der Hydrate. Deshalb steigt die Konzentration der  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Ionen in der Porenlösung bereits nach kurzer Zeit, hinsichtlich der Löslichkeit der Hydratphasen, in den Bereich der Übersättigung. Das Verhältnis zwischen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Ionen in der Lösung ist nicht identisch mit dem in den Kalziumaluminaten, da von Anfang an  $\text{AH}_3$ -Gel als erstes Hydratationsprodukt entsteht. [Sor1995]

Es folgt eine Induktionsperiode, in der die Reaktionen zwischen Zement und Wasser stark verlangsamt ablaufen. Diese Induktionsperiode ist dadurch charakterisiert, dass

- die erste Hydratschicht, die auf den Zementpartikeln entsteht, diese umhüllt und nach der ersten, spontanen Reaktion zwischen Zement und Wasser den weiteren Reaktionsverlauf kinetisch hemmt, indem die Diffusion von Wasser zum Zementpartikel behindert wird.
- sich noch keine oder zu wenig Kristallisationskeime gebildet haben, um die Kristallisation der CAH-Phasen zu ermöglichen.

Durch Eingriff in den Ionenhaushalt des Zement-Wasser-Gemisches können beide Aspekte der Induktionsperiode beeinflusst und so die Abbindegeschwindigkeit des Zementes gesteuert werden.

Götz-Neunhoeffter [Göt2006] untersuchte den Phasenbestand von Kalziumaluminatzementleimen während des Abbindens mittels Wärmeflusskalorimetrie und XRD und den Einfluss von Lithiumcarbonat und Weinsäure darauf. Es konnte gezeigt werden, dass während der Induktionsperiode eine amorphe Schicht aus Hydroxoaluminathydrat existiert, die sich auf der Oberfläche der Zementpartikel bildet. Diese Schicht ist zunächst stöchiometrisch unbestimmt und impermeabel, was eine Verzögerung der Abbindereaktionen verursacht. Durch Alterung wird die Passivierungsschicht aber wieder permeabel, was dazu führt, dass sich die Auflösung der Zementpartikel wieder beschleunigt. In Anwesenheit von Lithiumionen kann neben dem amorphen Aluminiumhydrat auch ein kristallines Li-Al-Doppelhydroxid entstehen, welches der Passivierungsschicht eine höhere Permeabilität verleiht. Somit verläuft die Abbindung beschleunigt. In Anwesenheit von Weinsäure hingegen fallen die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen als Kalziumtartrat aus, bevor die nötige Ionenkonzentration zur Fällung der CAH-Phasen erreicht

ist. Erst nachdem die Weinsäure verbraucht ist, können die Zementhydrate entstehen. In diesem Fall verläuft die Abbindeung verzögert.

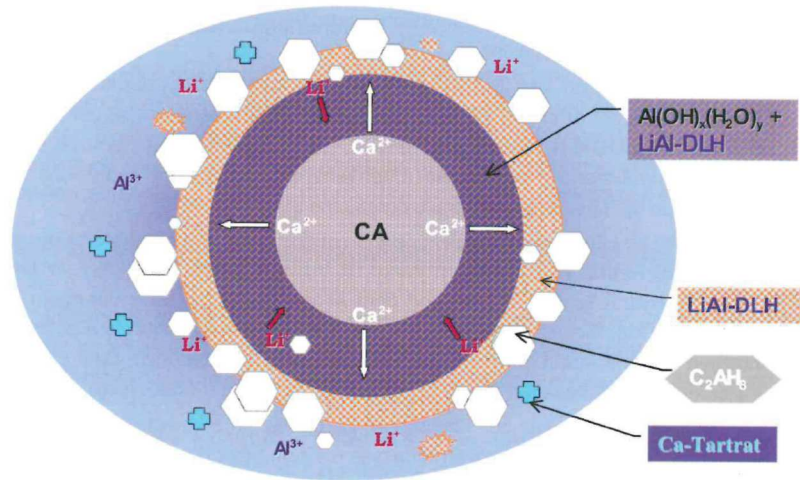


Abbildung 4: Modell zur Hydratation von CA in lithiumionen- und weinsäurehaltiger Lösung nach Götz-Neunhoffer [Göt2006].

„Der CA Partikel wird von einer amorphen, stöchiometrisch unbestimmten Aluminiumhydratschicht eingeschlossen, die durch Kristallisation von Li-Al-Doppelhydroxid permeabel wird. Nach dem vollständigen Verbrauch der Weinsäure-Anionen durch Fällung von Kalziumtartrat erfolgt die Hydratation zu CAH-Phasen.“ [Göt2006]

Möhmel *et al.* untersuchten den Einfluss von Aluminiumoxid und seiner spezifischen Oberfläche auf die Hydratation von CA, CA-A-Mischungen [Möh1997] und CA-CA<sub>2</sub>-A-Mischungen [Möh1999]. Dabei fanden sie, dass Mischungen aus Zement und Tonerde schneller hydratisieren, als der pure Zement. In der ersten Phase der Hydratation der reinen Klinkerphasen bildete sich die oben beschriebene, passivierende Hydratschicht auf der Oberfläche der Zementkörner. In der ersten Phase der Hydratation von Zement-Tonerde-Mischungen lagerte sich diese Hydratschicht vermehrt an der Oberfläche der Aluminiumoxidkörner an, was den Passivierungseffekt auf den CA, bzw. CA<sub>2</sub>-Körnern reduzierte. Dieser Beschleunigungseffekt war umso ausgeprägter,

- je höher die spezifische Oberfläche der Tonerde war.
- je höher der Anteil an wasserlöslichen Alkalien in der Tonerde war.
- je höher der Anteil der Tonerde in den Mischungen war.

Kasper *et al.* [Kas2013] untersuchten das Abbindeverhalten von Korundbetonen mit Tonerdezementbindung mittels der elektrischen Leitfähigkeit des Frischbetons und korrelierten



die Ergebnisse mit dem Verlauf der Schallgeschwindigkeit im Beton und der Temperaturentwicklung. Die Messwerte sind folgendermaßen zu interpretieren:

- Da die Kristallisation der CAH-Phasen (bzw. AH-Phasen) eine exotherme Reaktion ist, beginnt die Temperatur des Betons anzusteigen, sobald die Kristallisation einsetzt. Die abgeleitete Temperaturkurve zeigt einen Peak an dem Zeitpunkt, an dem die Ausscheidungsgeschwindigkeit der Hydratphasen am größten ist.
- Da die Schallgeschwindigkeit in einem Medium eine Funktion der Festigkeit ist, steigt diese an, sobald ein Ansteifen der Masse einsetzt. Mit wachsendem Anteil der Hydratphasen steigt die Festigkeit der Masse und somit die Schallgeschwindigkeit weiter an. Der Verlauf der Schallgeschwindigkeit geht in ein Plateau über, wenn die Abbindereaktion abklingt.
- Die Veränderung des Porenwasservolumens während der Abbindung beeinflusst die elektrische Leitfähigkeit des Frischbetons nur so geringfügig, dass dieser Wert einen direkten Rückschluss auf die Ionenkonzentration in der Porenlösung zulassen sollte.

So konnten die Forscher die einzelnen Phasen der Abbindereaktion ermitteln und charakterisieren:

- Lösungsphase: Unverzüglich nach der Wasserzugabe beginnen die Klinkerphasen ( $CA$  und  $CA_2$ ) sich im Porenwasser zu lösen. Während dieser Phase steigt die elektrische Leitfähigkeit des Betons linear bis zu einem Plateau an. Temperatur und Gefüge des Frischbetons ändern sich während dieser Phase nicht.
- Plateau: Eine Phase, während der die elektrische Leitfähigkeit auf hohem Niveau konstant bleibt, erinnert an die von Götz-Neunhoeffler [Göt2006] und Möhmel *et al.* [Möh1997; Möh1999] beschriebene Induktionsphase. Auch während dieser Phase bleiben Temperatur und Beschaffenheit des Betons konstant auf dem Ausgangsniveau.
- Kristallisation: Zum selben Zeitpunkt beginnen die elektrische Leitfähigkeit des Betons signifikant zu sinken und die Temperatur sowie die Festigkeit anzusteigen. Diese Phase ist dadurch charakterisiert, dass ihr Einsetzen eindeutig an allen drei Messwerten abgelesen werden kann, und dass die Kristallisationsgeschwindigkeit, die an der Temperatur und der Ableitung der beiden anderen Messwerte direkt abgelesen werden kann, im Verlauf dieser Phase weiter ansteigt. Tischer *et al.* [Tis2015] konnten durch quantitative Bestimmung des

Porenwassergehaltes nachweisen, dass das rasche Abfallen der elektrischen Leitfähigkeit nicht durch ein Sinken des Porenwasseranteils, sondern durch eine Reduzierung der Ionenkonzentration im Porenwasser verursacht wird. Der Anteil des Porenwassers sinkt erst im weiteren Verlauf der Kristallisationsphase, da durch die Entstehung der Hydrate Wasser verbraucht wird.

- Abklingphase: Die Kristallisationsgeschwindigkeit sinkt asymptotisch wieder gegen Null ab. Aufgrund der geringen Reaktionsrate ist am Temperaturverlauf kein Ausschlag mehr zu erkennen, die Festigkeit steigt aber noch über mehrere Tage leicht an, die elektrische Leitfähigkeit fällt weiter leicht ab.

Das Reaktionsende wird in der Praxis nicht abgewartet. Feuerfestmaterialien können bereits kurz nach dem Ausschalen getrocknet und gebrannt werden. Die Kristallisation wird somit durch Entzug des Wassers gestoppt.

### 3.1.2. Reaktivität und Hydratation von Aluminiumoxid

Die Forschung zur Reaktivität und Hydratation von Aluminiumoxid konzentriert sich auf wenige Anwendungsfelder und auf die Formen des Aluminiumoxids, die eine relevante Reaktivität besitzen. Das sind die Übergangsmodifikationen des Aluminiumoxides, die bei der Kalzination diverser Aluminiumhydroxide erzeugt werden können, indem die Kalzinationstemperatur oberhalb der Dehydratationstemperatur des entsprechenden Aluminiumhydroxides und unterhalb der Bildungstemperatur des  $\alpha$ -Aluminiumoxides gewählt wird [Wef1990]. Die Reaktivität und Hydratation von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist bislang nur sehr begrenzt als Forschungsgegenstand in der Literatur zu finden.

#### Katalytische Aktivität

Um die katalytische Aktivität von Aluminiumoxiden zu charakterisieren wird u. a. die Alkoholdehydratation verwendet. Aluminiumoxid lagert Wassermoleküle an freien, reaktiven Oberflächenplätzen an und dehydratisiert Alkohole zu den jeweiligen Alkenen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt in  $\frac{\text{mol Alken}}{\text{s} \cdot \text{m}^2}$  ist damit ein direktes Maß für die Reaktivität eines Aluminiumoxides.

Naranyan *et al.* [Nar1992] untersuchten die katalytische Aktivität von Aluminiumoxid in Abhängigkeit der Modifikation. Sie konnten nachweisen, dass  $\gamma$ -Aluminiumoxid die höchste Reaktivität zeigt. Die Reaktivität von  $\delta$ -Aluminiumoxid war demnach um den Faktor 3-6, die von  $\alpha$ -Aluminiumoxid um den Faktor 1000 geringer.

Walker *et al.* [Walk1999] bestimmten die Reaktivität von Übergangsaluminiumoxiden in Abhängigkeit ihrer Kalzinationstemperatur mittels NH<sub>3</sub>-TPD (Temperature Programmed Desorption). Untersucht wurden Aluminiumoxide, die bei 600°C bis 800°C ausgelagert worden waren. Die untersuchten Übergangsaluminiumoxide wiesen die  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Modifikation auf. Ein Maximum der Reaktivität wurde bei Aluminiumoxiden ermittelt, die bei 500°C bis 600°C kalziniert worden waren.

Srinivasan *et al.* [Sri1995] untersuchten die katalytische Aktivität verschiedener Aluminiumoxide ( $O_{\text{spez}}$ : 50-220 m<sup>2</sup>/g und  $\gamma$ - bzw.  $\delta$ -Modifikation) anhand der Isopropanoldehydratation. Die Forschungsergebnisse zeigen auf, dass eine Verunreinigung mit 0,2 % Na-Ionen die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 10<sup>4</sup> verringern kann.

### Hydratation von Aluminiumoxid in wässriger Lösung

Hass *et al.* [Has1998] haben die Oberflächenreaktion zwischen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Wasser simuliert und konnten den Hydratationsmechanismus weiter aufklären. Demnach werden nicht Wassermoleküle, sondern die dissoziierten Ionen OH<sup>-</sup> und H<sup>+</sup> von der Partikeloberfläche adsorbiert. Da die an der Oberfläche liegenden Ionen der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel unvollständig koordiniert vorliegen, haben die Al<sup>3+</sup>-Ionen freie, positive Valenzen, die O<sup>2-</sup>-Ionen negative. Die OH<sup>-</sup>-Ionen binden sich an die oberflächlichen Al<sup>3+</sup>-Ionen, während sich die H<sup>+</sup>-Ionen an die oberflächlichen O<sup>2-</sup>-Ionen binden. Bei hohem Belegungsgrad der Oberfläche (> 10 Wassermoleküle / nm<sup>2</sup>) verursachen die adsorbierten Ionen so starke Gitterdeformationen, dass oberflächliche Al<sup>3+</sup>-Ionen ihre ohnehin unvollständigen Koordinationspolyeder verlassen. Durch diese Platzwechsel werden auch tiefer liegende Gitterebenen für Wasser zugänglich, sodass die topochemische Hydratation voran schreitet.

Berichte von experimentellen Untersuchungen zur Hydratation von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegen dem Autor zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit nicht vor.

Lefèvre *et al.* [Lef2002] untersuchten die Hydratation von  $\gamma$ -Aluminiumoxid unter pH-neutralen Bedingungen. Sie konnten einen Hydratationsverlauf in drei Stufen beobachten:

1. Physikalische Adsorption von Wasser auf der Oberfläche des Aluminiumoxides (Maximum nach 1 Tag)
2. Ausscheidung von amorpher Phase auf der Oberfläche des Aluminiumoxides (beginnt am ersten Tag, Maximum nach 30 Tagen )
3. Rekristallisation von Bayerit durch Lösung-Ausscheidung (beginnt nach 8 Tagen, Maximum nach 30 Tagen)

Das in Stufe 1 adsorbierte, physikalisch gebundene Wasser zeigte sich bei einer Hydrationsdauer von 2 - 8 Tagen in der TGA im Temperaturbereich von 25 - 200°C durch einen Massenverlust. Der Masseverlust durch das physikalisch gebundene Wasser in Stufe 1 war größer als der durch amorphe Phase und Bayerit in den Stufen 2 und 3. Das bedeutet, dass während der Vorgänge in Stufe 2 und 3 der Hydratation von  $\gamma$ -Tonerde wieder Wasser freigesetzt wird. Die in Stufe 2 nachgewiesene amorphe Phase ergab nach Hydrationsdauern von 8 - 60 Tagen eine TGA-Stufe bei 250 - 300°C. Der amorphen Phase wird eine passivierende Wirkung zugeschrieben. Der in Stufe 3 auftretende Bayerit wurde schließlich

mittels XRD nachgewiesen. Dabei ging der Anteil an amorpher Phase mit steigendem Bayeritanteil zurück.

Der Reaktionsmechanismus der Hydratation von  $\gamma$ -Aluminiumoxid wurde von Carrier *et al.* [Car2007] näher untersucht. Ergänzend zu den Erkenntnissen von Lefèvre *et al.* [Lev2002] konnte nachgewiesen werden, dass die Lösung für die ersten 70 Stunden der Hydrationsdauer stark übersättigt an  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Ionen war. Der Anstieg der Aluminationenkonzentration in der Lösung fand unverzüglich nach dem Kontakt des Aluminiumoxides mit dem Wasser statt (siehe Diagramm 7). Daraus konnte geschlossen werden, dass die topochemische Hydratation und die Lösungs-Ausscheidungs-Reaktion gleichzeitig ablaufen.

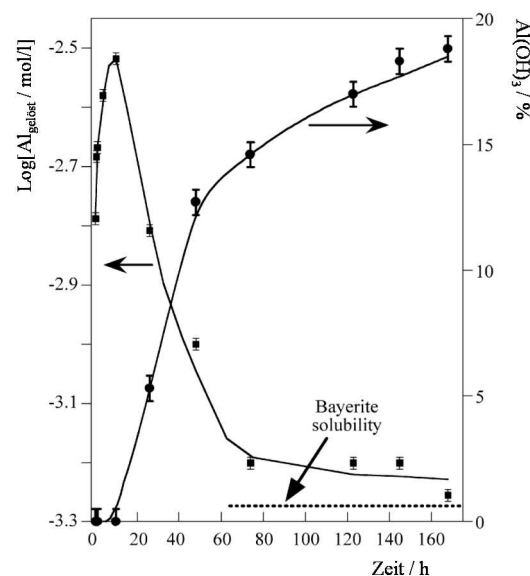


Diagramm 7: Aluminationenkonzentration in der Lösung (■) und Hydratgehalt von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (●) nach Hydrationsversuchen bei pH 11 in Abhängigkeit von der Hydrationszeit nach Carrier *et al.* [Car2007]

Roelofs *et al.* [Roe2006] untersuchten die Lösungskinetik von nanodispersen  $\gamma$ -Aluminiumoxid in Wasser bei pH 3 - 11. Auch in diesem Fall wurden die Löslichkeitsexperimente über einen Zeitraum von bis zu einem Jahr beobachtet. Im sauren pH-Bereich von 3-4 stellte sich mit der Zeit eine Sättigungskonzentration an  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in der Lösung ein. Bei pH-Werten von 4 - 11 kam es zunächst zu einem Übersättigungseffekt mit anschließender Kristallisation von Bayerit. Die Wissenschaftler führen als Begründung für die Übersättigungsphase einen für Nanopulver typischen Korngrößeneffekt an: Die hohe Oberflächenenergie der Nanopartikel verursacht, dass zunächst mehr Aluminiumoxid gelöst wird, sodass die Gleichgewichtskonzentration zeitweise überschritten wird. Die temporäre Übersättigungskonzentration beträgt im pH-Bereich von 9-10 das Zehnfache der Gleichgewichtskonzentration (siehe Diagramm 8 und 9).

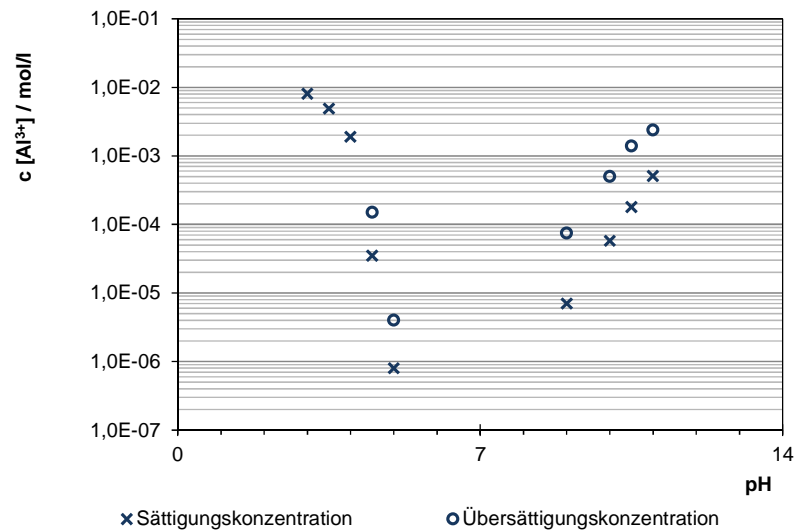


Diagramm 8: Sättigungs- und Übersättigungskonzentration von Aluminium-Ionen in wässriger Lösung, beobachtet bei Hydratationsexperimenten von nanodispersen  $\gamma$ - $Al_2O_3$  nach Roelofs *et al.* [Roe2006]

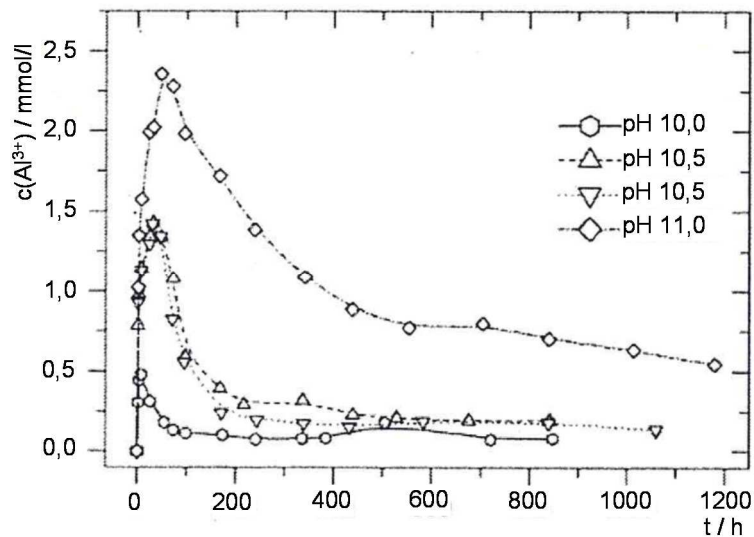


Diagramm 9: Konzentrationsverlauf von Aluminium-Ionen in wässriger Lösung, beobachtet bei Hydratationsexperimenten von nanodispersen  $\gamma$ - $Al_2O_3$  bei verschiedenen pH-Werten nach Roelofs *et al.* [Roe2006]

Vogelsberger *et al.* [Vog2008] untersuchten die Kinetik der Reaktion zwischen oxidischen Nanopartikeln und Wasser. Sie unternahmen einen Versuch, den bereits von Roelofs *et al.* [Roe2006] beobachteten Korngrößeneffekt näher zu beschreiben und die Ursache für die vorübergehende Übersättigung darzustellen. Den Wissenschaftlern gelang schließlich die Aufstellung eines Modells, das qualitativ mit den beobachteten Ergebnissen übereinstimmt. Die folgende Auflistung fasst die Aspekte zusammen, die diesen Korngrößeneffekt charakterisieren:

- Die temporäre Übersättigung tritt auch bei der Lösung von Oxiden auf, bei denen es nicht zur Phasenumwandlung, oder zumindest nicht zur Ausscheidung eines kristallinen Hydroxides kommt. ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ )
- Ursächlich für die erhöhte Löslichkeit von Nanopulvern ist deren hohe spezifische Oberfläche und somit die Grenzflächenenergie des Systems Nanopulver-Wasser.
- Konzentrationserhöhung der Suspension verstärkt die Übersättigung. (Siehe Diagramm 10)
- Lösungs-Fällungsreaktion, verbunden mit Ostwaldreifung reduziert die Grenzflächenenergie und ist der Grund für das Abklingen der Übersättigung.

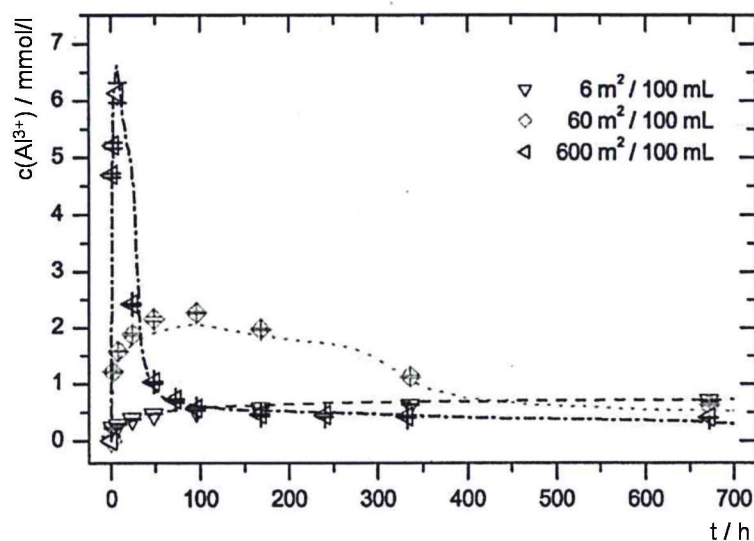


Diagramm 10: Konzentrationsverlauf von  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in wässriger Lösung, beobachtet bei Hydratationsexperimenten von nanodispersen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei pH 11,0 und verschiedenen Feststoffkonzentrationen. Der Parameter in der Legende stellt das Verhältnis der Aluminiumoxidoberfläche zu dem Wasservolumen dar, dem sie ausgesetzt ist. Nach Vogelsberger *et al.* [Vog2008]

Jaworska-Galas *et al.* [Jaw1993] erwähnen den Einsatz von hydratisierbaren Aluminiumoxiden für die Herstellung von Adsorbentien und Katalysatorträgern mit hohen spezifischen Oberflächen. Solche hydratisierbaren Aluminiumoxide werden durch die sog. Schockkalzination von Hydrargillit bei Temperaturen von 375-800°C und Kalzinationszeiten von weniger als einer Sekunde erzeugt. Kalzinationszeiten von 5 min bei 500°C werden ebenfalls berichtet. Diese Kalzinationsprodukte weisen spezifische Oberflächen von 145 - 250  $\text{m}^2/\text{g}$  auf. Ihre mineralogische Zusammensetzung ist stark von den Kalzinationsbedingungen abhängig. Mit steigender Kalzinationstemperatur und -zeit werden die folgenden Mineralphasen in dieser Reihenfolge beobachtet: Hydrargillit, Böhmit, Pseudoböhmit,  $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Die letzteren werden als Übergangsaluminiumoxide bezeichnet. Jaworska-Galas *et al.* haben durch TEM- und XRD-Untersuchungen feststellen können, dass die drei untersuchten Übergangsmodifikationen des

Aluminiumoxids spontan im Kontakt mit Wasser rehydratisieren. Es wird ein dreistufiger Ablauf der Rehydratation beschrieben, der bei allen Proben beobachtet wurde:

1. Bildung einer Gel-Schicht auf der Partikeloberfläche
2. Kristallisation von nadeligem Pseudoböhmit aus dem Gel
3. Rekristallisation von Pseudoböhmit zu Bayerit

Insbesondere die Umsetzungsgeschwindigkeit konnte als Unterschied zwischen den verschiedenen Kalzinaten beobachtet werden.

Racher *et al.* [Rac2005] propagieren die Verwendung von  $\rho$ -Aluminiumoxid als Bindemittel für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reiche Feuerfestbetone. Diese Übergangsphase des Aluminiumoxides bildet, wie oben beschrieben,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gel bei der Hydratation. Die Zeit für die Bildung der kristallinen Hydratationsprodukte wird bei Feuerfestbetonen üblicherweise nicht abgewartet. Bei Zugabemengen von ca. 3% erzielen Betone mit diesem Bindemittel ähnliche Verarbeitungseigenschaften wie zementgebundene LCCs. Auch die Festigkeitsentwicklung beim Abbinden ist mit der von zementgebundenen Massen vergleichbar. Darüber hinaus beobachteten Racher *et al.* [Rac2005], dass das Gefüge einer abgebundenen Masse mit  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bindung weniger permeabel ist, als das einer Masse mit Zementbindung. Ursächlich für diese verringerte Permeabilität wird die amorphe Gel-Phase diskutiert. Als Resultat dieses Phänomens wird beschrieben, dass mit  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  gebundene Betone nur sehr viel langsamer aufgeheizt werden können, als zementgebundene, da sie ansonsten zum Zerbersten neigen. (vgl. Kap. 3.4.2.)



### 3.1.3. Reaktivität und Hydratation von Magnesiumoxid

Kitamura *et al.* [Kit1995] charakterisierten die Hydratation von MgO in gesättigter Wasserdampfatosphäre und stellten drei Phasen des Hydratationsverlaufs fest:

- In der ersten Phase verläuft die Hydratation langsam, da sich eine dünne, polykristalline Brucitschicht auf den MgO-Körnern bildet, welche die Diffusion von neuem Wasser zur MgO-Oberfläche behindert.
- In der zweiten Phase beschleunigt sich der Hydratationsverlauf. Die passivierende Brucitschicht bricht aufgrund der Volumenzunahme in der Reaktionsschicht auf und die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser zur MgO-Oberfläche steigt an.
- In der letzten Phase passiviert sich die Hydratationsreaktion erneut. Bei Hydratationsgraden von 90 – 98 % ist die Brucitschicht so dick, dass die Hydratationsgeschwindigkeit annähernd Null erreicht. Ein Hydratationsgrad von 100% wurde bei keinem der Experimente erreicht.

Fruhirth *et al.* [Fru1985] untersuchten die Lösungs- und Hydratationskinetik von MgO. Im sauren pH-Bereich ist die Lösungsgeschwindigkeit proportional zur  $H^+$ -Ionenkonzentration, bei pH 7 ist sie minimal. Im alkalischen Bereich zwischen pH 7 und pH 8 ist die Lösungsgeschwindigkeit proportional zur  $OH^-$ -Ionenkonzentration. In den betreffenden Experimenten war ab einem pH-Wert von 8 die Bedingung für die Ausscheidung von  $Mg(OH)_2$  nach dem Massenwirkungsgesetz erfüllt.

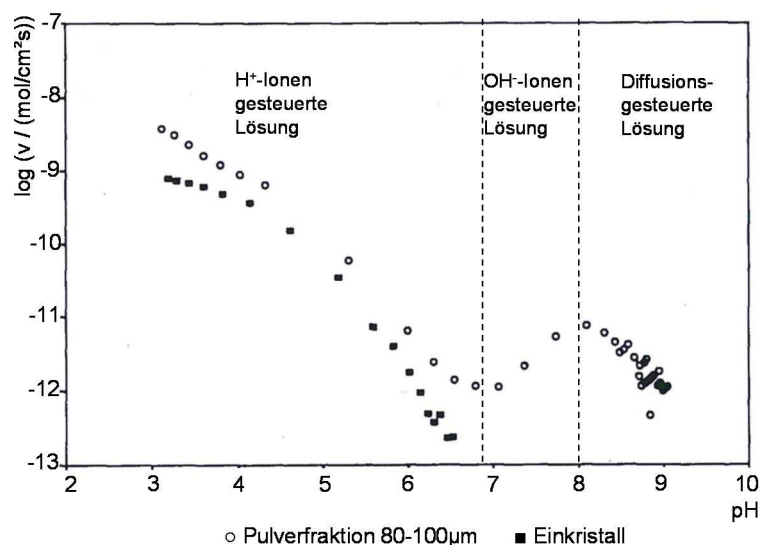


Diagramm 11: Abhängigkeit der Auflösungsrate  $v$  von Magnesiumoxid vom pH-Wert der Lösung nach Fruhirth *et al.* [Fru1985]

Die Brucitschicht scheidet sich auf den MgO-Körnern ab, sodass die weitere Diffusion von OH<sup>-</sup>-Ionen und Wasser zur MgO-Oberfläche behindert wird. Durch diesen Passivierungsmechanismus nimmt die Lösungsgeschwindigkeit mit der Zeit ab. Diagramm 11 illustriert die pH-Bereiche, in denen die drei beschriebenen kinetischen Mechanismen vorherrschen. Die Autoren postulieren Reaktionsmechanismen um die H<sup>+</sup>-Ionen-, bzw. die OH<sup>-</sup>-Ionen-gesteuerte Lösung von MgO zu veranschaulichen. Danach wird das MgO-Gitter im sauren Bereich am O<sup>2-</sup>-Ion, im basischen Bereich am Mg<sup>2+</sup>-Ion angegriffen.

Die Mg<sup>2+</sup>-Ionenkonzentration stieg bei einem Hydratationsexperiment mit Start-pH 7 kontinuierlich an, bis die Lösung an Mg<sup>2+</sup>- und OH<sup>-</sup>-Ionen übersättigt war. Erst nach dem Abschluss der Keimbildungsphase und Einsetzen der Brucitfällung ging die Ionenkonzentration zurück. Lösung und Fällung standen im Gleichgewicht miteinander und die Ionenkonzentrationen blieben auf dem Niveau der gesättigten Lösung konstant (siehe Diagramm 12). Aufgrund der oben beschriebenen Passivierung ging die Reaktionsgeschwindigkeit zurück, sodass über eine Hydratationsdauer von 80 h ein Hydratationsgrad von ca. 20 % erreicht wurde. In einem weiteren Experiment gaben die Wissenschaftler Brucit-Impfkristalle hinzu. Dies führte dazu, dass die Brucitausscheidung mehrheitlich auf den bereits vorhandenen Brucitkörnern stattfand und bei den o.g. Bedingungen ein Hydratationsgrad von annähernd 100 % erreicht wurde.

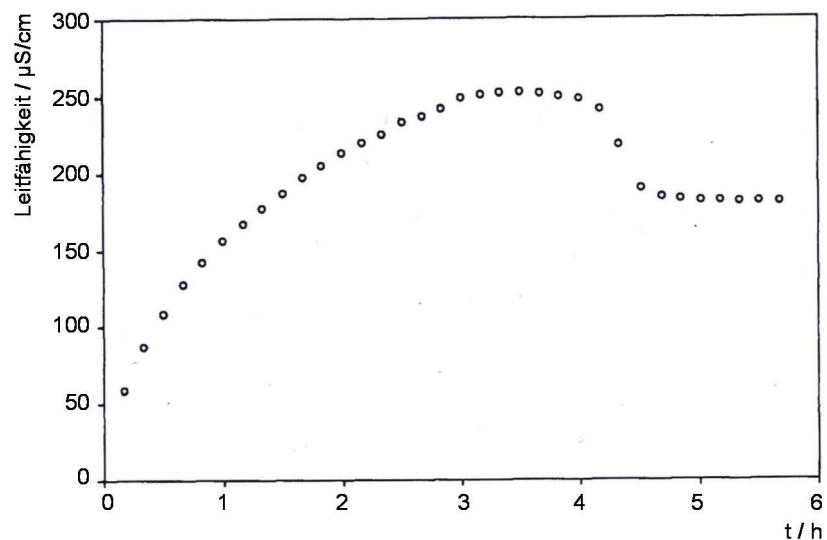


Diagramm 12: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung während der Reaktion von Magnesiumoxid der Kornfraktion 80 - 100 µm mit Wasser nach Fruhwirth *et al.* [Fru1985]

Rocha *et al.* [Roc2004] konnten in Hydratationsexperimenten von kaustischem Magnesiumoxid in Wasser die Übersättigungsphase ebenfalls nachweisen. Aufgrund der hohen Reaktivität des kaustischen Magnesiumoxides war die Übersättigungsphase bereits nach einer Stunde

durchlaufen (vgl. Diagramm 13), während in dem Hydratationsexperiment von Fruhwirth *et al.* [Fru1985] Schmelzmagnesia verwendet wurde und die Übersättigung erst nach ca. 4,5 h durchlaufen wurde. In beiden Quellen näherte sich die  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionenkonzentration in der Lösung nach Überschreiten eines Konzentrationsmaximums von oben der Konzentration an, die einer gesättigten Magnesiumhydroxidlösung unter den jeweiligen Versuchsbedingungen entsprach. Nachdem die Gleichgewichtskonzentration erreicht wurde, gingen Lösung und Fällung von  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen mit der gleichen Geschwindigkeit vonstatten.

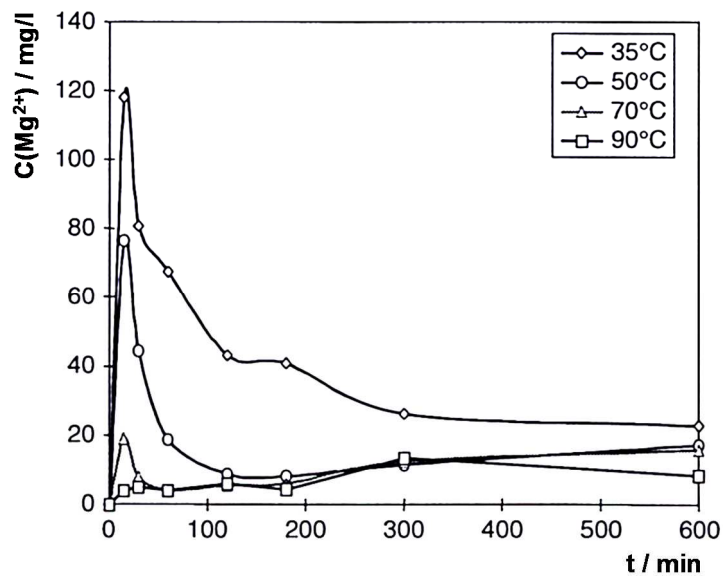


Diagramm 13: Zeitlicher Verlauf der  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionenkonzentration in der Lösung bei Hydratationsexperimenten von kautischem Magnesiumoxid ( $O_{\text{spez.}} = 16,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) in Wasser bei verschiedenen Temperaturen nach Rocha *et al.* [Roc2004]

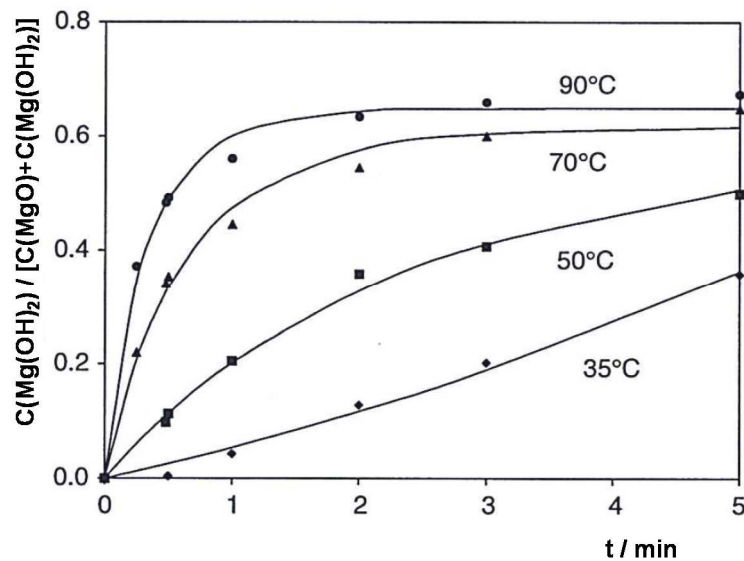


Diagramm 14: Zeitlicher Verlauf des Reaktionsumsatzes bei Hydratationsexperimenten von kautischem Magnesiumoxid ( $O_{\text{spez.}} = 16,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) in Wasser bei verschiedenen Temperaturen nach Rocha *et al.* [Roc2004]

Des Weiteren konnten Rocha *et al.* [Roc2004] belegen, dass die Ionenkonzentration in der Lösung und die Geschwindigkeit, mit der die Hydratation voranschreitet, nicht im Zusammenhang miteinander stehen müssen. Während sowohl die Übersättigungskonzentration, als auch die Gleichgewichtskonzentration von  $Mg^{2+}$ -Ionen in der Lösung mit steigender Temperatur abnehmen (siehe Diagramm 13), nimmt die Umsetzungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu (siehe Diagramm 14).

Jia *et al.* [Jia2014] charakterisieren die Hydratationsgeschwindigkeit von Schmelzmagnesia (gemahlen  $< 45\mu m$ ) in Abhängigkeit der Temperatur und der Additive Microsilica sowie Tonerdezement. Der Brucitgehalt einer bei Raumtemperatur für 24 h hydratisierten Probe lag bei ca. 4 %, wohingegen der einer bei  $95^{\circ}C$  hydratisierten Probe bei 45 % lag. Darüber hinaus wurde ein Passivierungseffekt von Microsilika und Zement nachgewiesen (siehe Diagramm 15). Mittels REM-Aufnahmen konnte nachgewiesen werden, dass Brucit eine permeable, mikrokristalline Hydratschicht auf den MgO-Körnern erzeugte, welche einen geringen Passivierungseffekt zeigte. Microsilica und Kalziumaluminatzement hingegen erzeugten dichte Hydratschichten mit besserem Passivierungseffekt auf den MgO-Körnern. Im Falle von Microsilica identifizierten die Autoren M-S-H (Magnesiumsilikathydrat) Gel als Hauptbestandteil der Passivierungsschicht, im Falle von Zement das Zementhydrat  $C_3AH_6$ .

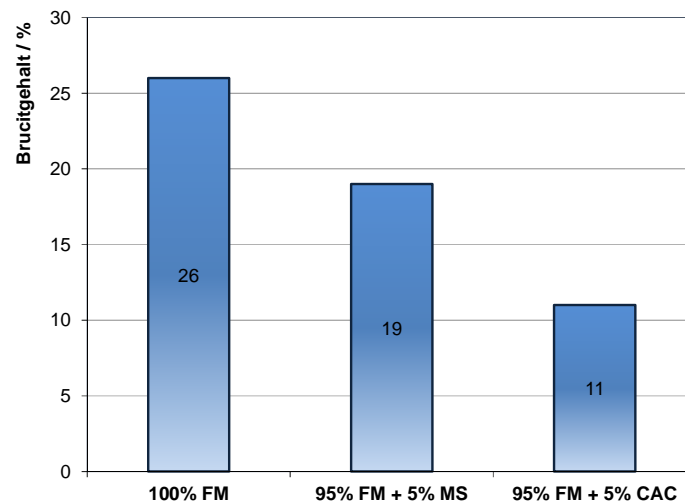


Diagramm 15: Brucitgehalt von MgO-Proben mit und ohne Additive nach 12-stündiger Hydratation bei  $95^{\circ}C$  nach Jia *et al.* [Jia 2014]

FM: Fused Magnesia

MS: Microsilica

CAC: Kalziumaluminatzement

Salomão *et al.* [Sal2011a] untersuchten den Einfluss von Zitronensäure auf die Hydratation von MgO. Dazu wurde ein LCC Korundbeton mit 6 % feingemahlener totgebrannter Magnesia und unterschiedlichen Gehalten an Zitronensäure bei 50°C und nahezu 100 % Luftfeuchtigkeit für sieben Tage ausgelagert. Als Indikator für die MgO-Hydratation wurden das makroskopische Wachsen, also die geometrische Volumenzunahme des Probekörpers, und Festigkeit der Probekörper nach jedem Tag bestimmt. Ohne Zugabe von Zitronensäure ergab sich ein Festigkeitsabfall nach drei Tagen, welcher von einem Wachsen von ca. 2 - 3 % begleitet wurde. Die Masse mit 0,1 % Zitronensäure zeigte ein deutlich langsames Wachsen. Die Überschreitung der 2 % Wachstumsmarke und zeitgleiches Einsetzen eines Festigkeitsabfalls traten erst nach 4 - 5 Tagen ein. Die Masse mit 0,2 % Zitronensäure zeigte über den gesamten Versuchszeitraum kein messbares Wachsen und kontinuierlichen Festigkeitsanstieg, genauso wie die gleiche Masse ohne MgO. Salomão *et al.* erklären die hydratationshemmende Wirkung von Zitronensäure auf MgO mit der Bildung einer Schicht aus schwer wasserlöslichen, stöchiometrisch unbestimmten Zitraten der Formel  $n\text{MgOH}^+ \cdot c\text{Cit}^{n-}$  auf der Oberfläche des MgO-Korns.

Salomão *et al.* [Sal2011b] beschreiben die Entwicklung eines Magnesia-basierten Binders für feuerfeste Gießmassen. Dazu wurde ein totgebranntes Magnesiumoxid mit einer mittleren Partikelgröße von 2 µm im Autoklav vollständig hydratisiert. Das resultierende Magnesiumhydroxid wurde anschließend bei Temperaturen von 50 - 1000°C ausgelagert. Somit entstanden, je nach Temperatur, Magnesiumhydroxide, teilentwässerte Magnesiumhydroxide, die als Magnesiaübergangsverbindungen bezeichnet werden, und wasserfreie Magnesiumoxide mit spezifischen Oberflächen von 30 - 100 m<sup>2</sup>/g. Diese wurden als Binder in einem verflüssigten, vibrierbaren Korundbeton eingesetzt. Die Korundbetone härteten bei 50°C und 100 % Luftfeuchtigkeit aus. Die beste Festigkeit wurde mit dem Magnesiumoxid, das bei 600°C ausgelagert wurde und einer Zugabemenge von 3 % erzielt. Die spezifische Oberfläche dieses Magnesiumoxides liegt bei ca. 80 m<sup>2</sup>/g. Die Festigkeit ist mit der eines mit 6 % Kalziumaluminatzement gebunden Korundbetons vergleichbar. Ein mit 6 % MgO gebundener Korundbeton erreicht zwar noch bessere Festigkeiten, verlor aber seine Verarbeitbarkeit, weshalb der Verflüssigergehalt von 0,25 % PEG auf 0,4 % und der Wassergehalt von 5,5 % auf 6,5 % angehoben werden mussten. Als Reaktionsprodukt, welches für die Entwicklung der Festigkeit verantwortlich ist, wird von Salomão *et al.* Mg(OH)<sub>2</sub> genannt. Die Abbindezeit ist nicht Gegenstand des Artikels.

Souza *et al.* [Sou2012] untersuchten die Hydratationseffekte von Magnesiumoxid in einem verflüssigten Korundbeton. Es wurde ein Polycarboxylat-basierter Verflüssiger eingesetzt. Der MgO-Anteil im Beton betrug 6 %. Bei einem Microsilica-Gehalt von 1 % konnte ein kaustisches und somit reaktives Magnesiumoxid nicht als Binder evaluiert werden, da die Hydratation desselben zu Brucit und die damit verbundene Volumenexpansion zur Rissbildung im Beton führte. Mit einem totgebrannten MgO hingegen konnte ein Abbindeeffekt beobachtet werden, der nach ca. einem Tag bei 50°C und ca. 80 % Luftfeuchtigkeit abgeschlossen war und nicht zur Zerstörung des Betons führte. Ohne Microsilica führte die Hydratation bei zwei von drei Magnesiumoxiden zur Zerstörung der Betonproben. Das Magnesiumoxid, das nicht zur Zerstörung führte, enthielt einen erhöhten Gehalt an SiO<sub>2</sub> als Verunreinigung. Eine Microsilicazugabe von 1 % reichte aus, die Rissbildung bei totgebrannten MgO zu verhindern. Ab 2 % Microsilica blieben alle Betone schadfrei. Für die rissvermeidende Wirkung von Microsilica werden zwei Ursachen angeführt. Erstens benötigten die Microsilica enthaltenden Betone mehr Wasser, was zu einer erhöhten Porosität führte. Somit konnte die Volumenexpansion, die mit der MgO-Hydratation verbunden ist, nicht mehr genügend Gefügespannungen aufbauen, um Risse zu verursachen. Zweitens wurde mittels Thermogravimetrie nachgewiesen, dass die Zugabe von Microsilica zu einer deutlichen Reduzierung der Brucitbildung nach einem Tag führte.

Souza *et al.* [Sou2013] untersuchten die Auswirkung von Essigsäure im Bereich 0-0,2 % auf die Erhärtung und Hydratation von MgO-gebundenen Aluminiumoxidbetonen. Die Vibrationsbetone wurden mit 6 % kaustischer Magnesia, bzw. totgebrannter Magnesia angesetzt. Die Hydratation wurde bei 50°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80 % durchgeführt. Dabei stellten sie fest, dass Essigsäure die Hydratation beider Magnesiumoxide beschleunigt. Der Hydratationsgrad der totgebrannten Magnesia nach sieben Tagen konnte durch Zugabe von 0,2 % Essigsäure von 19 % auf 42 % gesteigert werden, der Hydratationsgrad der kaustischen Magnesia von 56 % auf 60 %. Die Rissbildung im Beton, die ohne Essigsäure bei der Hydratation eintrat, blieb bei den angesäuerten Betonen aus. Um diesen Effekt zu verstehen wurde ein Hydratationsversuch von Magnesia in Wasser bzw. in verdünnter Essigsäure ( $c = 0,2 \text{ mol/l}$ ) durchgeführt und die Morphologie der entstehenden Brucitkristalle im REM untersucht. Abbildung 5 zeigt, dass die Essigsäure eine lammellare und somit flexible Brucitstruktur erzeugt, wohingegen die Hydratation in reinem Wasser eine starre Plättchenstruktur entstehen lässt. Durch den hohen Anteil an Magnesiumhydroxid konnten die Betone, die schadfrei hydratisiert waren, nicht schadfrei aufgeheizt werden.

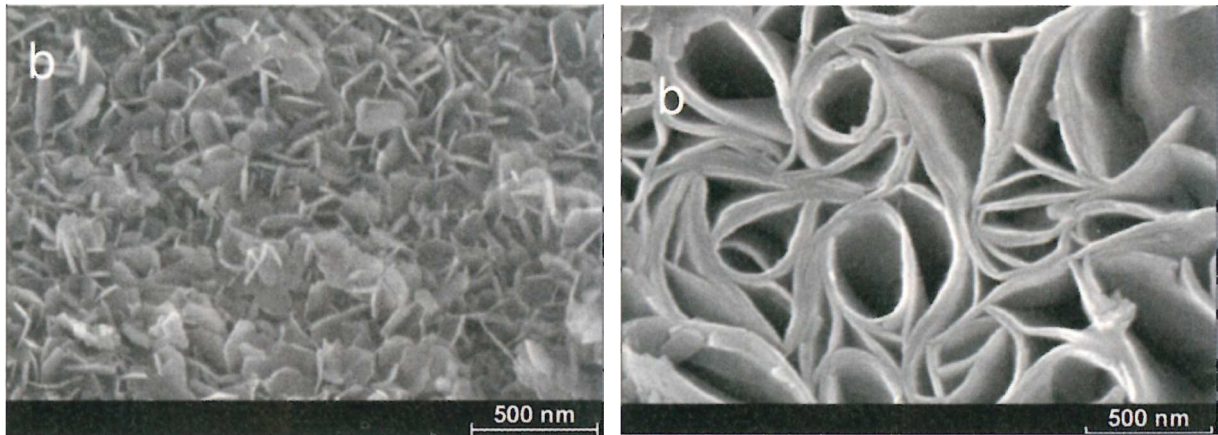


Abbildung 5: REM-Aufnahmen von Brucitkristallen, erzeugt durch Hydratation von kaustischer Magnesia in Wasser (links) und 0,2 molarer Essigsäure (rechts) [Sou2013]

Santos *et al.* [San2015] untersuchten das Verhalten von MgO-gebundenen Korundbetonen, so wie sie auch von Souza *et al.* [Sou2013] hergestellt wurden, während der Trocknung bei 110°C. Sie konnten beobachten, dass die Brucitbildung bei 110°C zunächst noch weiter voranschreitet, bevor der Wasserdampf aus dem Beton entweicht und die Hydratation durch Trocknung unterbrochen wird. Durch die Volumenzunahme, die mit der Brucitbildung einhergeht, wird das Betongefüge der nicht angesäuerten Betone geschädigt und es tritt ein Festigkeitsverlust ein. Durch Ansäuern der Betone und durch eine Verlängerung der Hydrationsdauer bei 50°C wurde das Magnesiumoxid stärker passiviert und der Festigkeitsverlust konnte schließlich eliminiert werden.

### 3.1.4. Hydratation von Aluminiumoxid-Magnesiumoxid-Mischungen

Ghanbari *et al.* [Gha2002] untersuchten die Hydratationsausbeute und -geschwindigkeit von  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , hochreaktivem  $\text{MgO}$  und diversen Mischungen dieser beiden Oxide. Dabei wurde festgestellt, dass das pure Aluminiumoxid nur zu ca. 50 % zu Bayerit, das Magnesiumoxid hingegen vollständig zu Brucit reagiert.

Eine Mischung aus 35 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 65 %  $\text{MgO}$  resultierte in einer nahezu 100 %igen Umsetzung zu einem hydrotalcitartigen Doppelhydroxid. Es wurde eine zweistufige Hydratationsreaktion beobachtet, wobei die Hydratation des Aluminiumoxids immer ohne Zeitverzögerung auftrat. Es konnte eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der zweiten Hydratationsstufe vom  $\text{MgO}$ -Anteil der Mischung festgestellt werden. Höhere  $\text{MgO}$ -Anteile führten zu einer schnelleren Wärmeentwicklung. Eine Temperaturerhöhung von  $20^\circ\text{C}$  auf  $30^\circ\text{C}$  wirkte sich ebenfalls beschleunigend auf die Hydratationsreaktion aus. Das bei  $30^\circ\text{C}$  und einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  :  $\text{MgO}$ -Verhältnis von 35 : 65 erzeugte Doppelhydroxid wurde mittels XRD charakterisiert und als Hydrotalcit identifiziert. Dabei waren alle Peaks im Vergleich zu idealem Hydrotalcit um ca.  $0,05^\circ$  zu größeren  $2\Theta$ -Winkeln verschoben, was mit der Flexibilität des Verhältnisses  $\text{Al}^{3+}$  :  $\text{Mg}^{2+}$  in der Hydrotalcitstruktur erklärt wird.

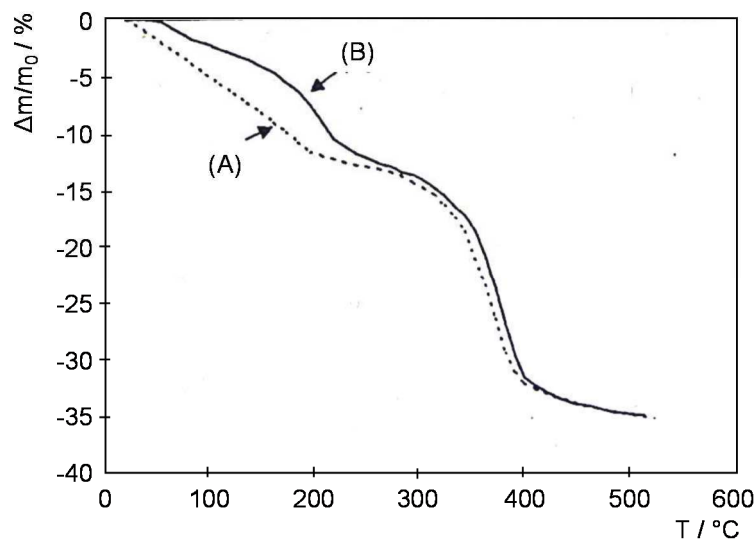


Diagramm 16: TGA von hydrotalcitartigem Doppelschichthydrat synthetisiert bei  $20^\circ\text{C}$  (A) und  $30^\circ\text{C}$  (B) nach Ghanbari *et al.* [Gha2002]

Dieser Hydrotalcit zeigte in der TGA (Diagramm 16) eine erste Abbaustufe, die bei  $220^\circ\text{C}$  abgeschlossen war und einen Masseverlust von ca. 12 % anzeigte. Das Reaktionsprodukt derselben Mischung, welches bei  $20^\circ\text{C}$  hydratisiert wurde, zeigte in diesem Temperaturbereich



zwar einen gleich hohen Masseverlust, allerdings nicht in Form einer Abbaustufe, die bei 220°C endet, sondern in Form eines kontinuierlichen Masseverlustes von Raumtemperatur bis 200°C (siehe Diagramm 16). Ein Röntgendiffraktogramm des bei 20°C synthetisierten Reaktionsproduktes wurde von Ghanbari *et al.* nicht veröffentlicht.

Ye *et al.* [Ye2006] untersuchten die Hydratation von  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO-Mischungen in Anlehnung an Ghanbari *et al.* [Ghan2002] bei konstantem Mischungsverhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 16 : 84$ . Dabei konnte ein Hydratationsumsatz von 100 % bei 22°C beobachtet werden, wenn reaktive Magnesia anstelle von totgebrannter Magnesia oder Schmelzmagnesia verwendet wurde. Als Reaktionsprodukte wurden ein hydrotalcitartiges Doppelhydroxid und Brucit nachgewiesen. Diagramm 17 zeigt die XRD-Analyse des Hydratationsproduktes von Ye *et al.*

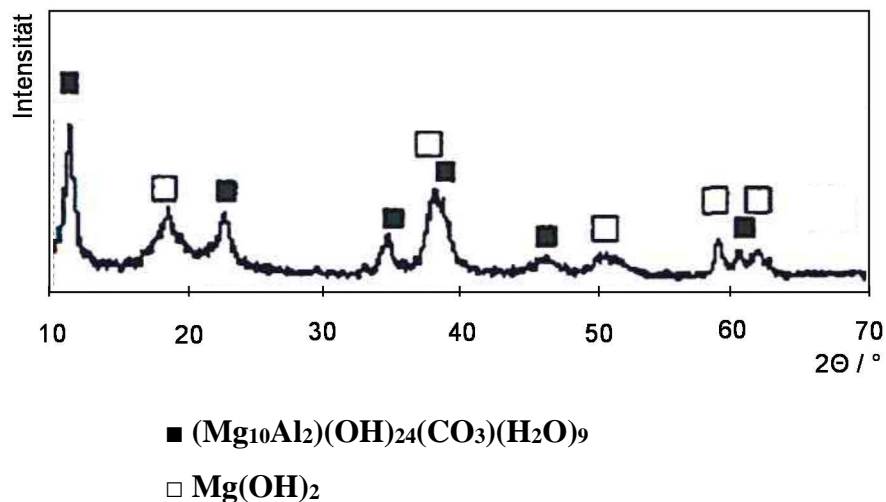


Diagramm 17: XRD-Analyse des Hydratationsproduktes einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO-Mischung im Verhältnis 16:84 nach Ye *et al.* [Ye2006]. Hydrotalcitartiges Doppelhydroxid und Brucit können identifiziert werden.

### 3.1.5. Aluminium-Magnesium-Doppelhydroxide

#### Struktur der Aluminium-Magnesium-Doppelhydroxide

Im Jahr 1942 konnte Feitknecht [Fei1942a] die Herstellung eines Magnesium-Aluminium-Doppelhydroxides durch Fällung einer Lösung der beiden Chloride beschreiben. Der Autor liefert die Halbstrukturformel dieses neuen Doppelhydroxides mit



und die mittels Röntgendiffraktometrie ermittelten Gitterparameter

Tabelle 8: Gitterparameter von Magnesiumaluminiumdoppelhydroxid nach [Fei1942]

Gitterparameter	Netzebenenabstand / Å
a	3,09
c	7,9

Im selben Jahr beschreiben Feitknecht *et al.* [Fei1942b], dass das neu entdeckte Doppelhydroxid bezüglich seines Molverhältnisses Mg : Al keine feste Stöchiometrie besitzt, sondern in einen weiten Bereich von  $3 : 2 < \text{Mg} : \text{Al} < 4 : 1$  als alleiniges Fällungsprodukt stabil existiert. Bei höheren Molverhältnissen wurde Brucit, bei geringeren Hydrargillit als zweites Fällungsprodukt festgestellt. Sie schließen daraus, dass diese Doppelhydroxidstruktur keine festgelegte Zusammensetzung aufweisen muss, sondern innerhalb der o.g. Grenzen variabel ist.

Desweiteren konnten Feitknecht *et al.* nachweisen, dass dieses Doppelhydroxid bei dem gleichen pH-Wert auskristallisiert, bei dem auch die Ausscheidung von Brucit zu erwarten wäre. Bei den Fällungsversuchen (NaOH-Titration der Chloride) bildete sich stets zuerst Aluminiumhydroxid in röntgenamorpher Form aus. Bei weiterer Zugabe von NaOH (pH ~ 9,5) fiel dann  $Mg^{2+}$  in Form des besagten Doppelhydroxides aus, und nicht, wie erwartet in Form von Brucit. Dabei wurde gleichzeitig Aluminiumhydroxid verbraucht.

Taylor [Tay1973] fasst einige Kristallstrukturdaten von Doppelhydroxiden zusammen. Laut dieser Klassifikation zählt Hydrotalcit zu den Mineralen der Pyroaurit-Gruppe, welche hexagonale, plättchenförmige Kristalle bilden. Die Minerale dieser Gruppe werden durch die Halbstrukturformel:



beschrieben, wobei Pyroaurit das Mg-Fe-, Hydrotalcit das Mg-Al-Doppelhydroxid ist.

Die Hauptschicht des Hydrotalcits bildet eine brucitartige Schicht, in der ein Viertel aller Kationenplätze statt mit zweiwertigen Mg-Ionen mit dreiwertigen Al-Ionen besetzt sind. Die dadurch entstehende positive Ladung der Hauptschicht wird durch die Zwischenschicht kompensiert, welche auf acht Bruciteinheiten ein Carbonat-Ion ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) und vier Formeleinheiten Wasser enthält.

Pesic *et al.* [Pes1992] beschreiben die Struktur von hydrotalcitartigen Doppelhydroxiden folgendermaßen: Oktaeder mit dem Kation als Zentralion und sechs Sauerstoffionen an den Ecken sind an den Kanten miteinander verbunden und bilden die Hauptschicht. Um als Zwischenschichtanion  $\text{CO}_3^{2-}$  zu erhalten, musste die Hydrotalcitsynthese bei einem pH-Wert  $> 10$  stattfinden. Eine Synthese bei geringeren pH-Werten oder eine Waschung des Syntheseproduktes mit entmineralisiertem Wasser führte hingegen zu  $\text{HCO}_3^-$  als Zwischenschichtanion. Dies wurde daran festgestellt, dass die synthetisierten Doppelhydroxide fast doppelt so viel Kohlenstoff enthielten, wie der theoretischen Formel F. 2 entspricht.

Abbildung 6 illustriert die Schichtstruktur von hydrotalcitartigem Doppelhydroxid, wie dem  $\text{OH}^-$ -Ionen in die Zwischenschicht eingelagert sind, um den positiven Ladungsüberschuss der Hauptschicht zu kompensieren. Alternativ zum Hydroxidion können diverse Anionen wie Chlorid-, Nitrat-, Carbonationen etc. dieselbe Funktion in der Zwischenschicht erfüllen [Küh2008].

Die Dichte von Hydrotalcit beträgt  $2,06 \text{ g/cm}^3$  [Hyd2016].

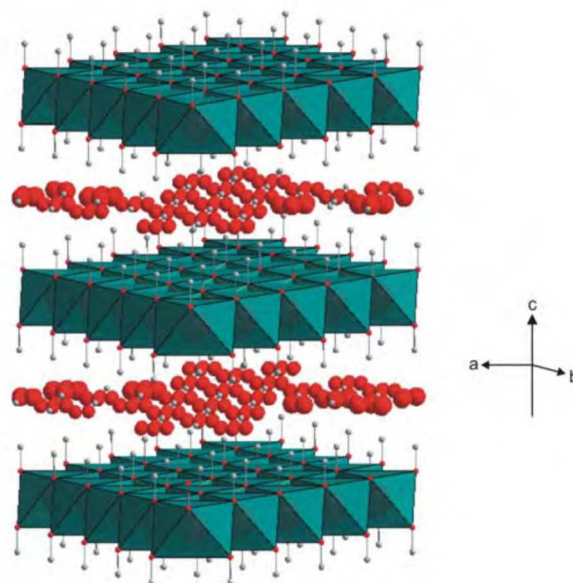


Abbildung 6: Modell zur Struktur von Mineralen der Hydrotalcit-Gruppe nach Kühn [Küh2008]  
 Grün: Kationenoktaeder der Hauptschicht  
 Rot: Sauerstoffatome  
 Grau: Wasserstoffatome

Taylor [Tay1973] beschreibt, dass das Verhältnis Mg : Al (eigentl.  $\text{Me}^{2+} : \text{Me}^{3+}$ ) mit 3 : 1 für synthetische Hydrotalcite keinesfalls festgeschrieben ist und in sehr kleinen Kristallregionen gegen Unendlich streben kann. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass Magnesiumhydroxid ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) in diesen Regionen in Hydrotalcitstruktur kristallisiert, denn wenn keine  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen auf  $\text{Mg}^{2+}$ -Plätzen sitzen, wird auch kein  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ion in die Zwischenschicht eingebaut.

Taylor erwähnt weiter, dass unterschiedliche Mg : Al Verhältnisse in synthetischen Hydrotalciten zu einer Veränderung der Schichtdicke, also der Höhe der Elementarzelle in Richtung der c-Achse führen (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9: Veränderung des Gitterparameters c von synthetischen Hydrotalciten in Abhängigkeit vom Verhältnis Mg : Al nach Taylor [Tay1973], ergänzt um die Position des 001-Peaks im Röntgendiffraktogramm, berechnet mithilfe der Bragg'schen Gleichung

<u>Mg : Al</u>	<u>c / Å</u>	<u>2 <math>\Theta</math> / °</u>
2:1	7,6	11,64
3:1	7,8	11,33
5:1	7,9	11,20

### Thermogravimetrie von Aluminium-Magnesium-Doppelhydroxiden

MacKenzie *et al.* [Mac1993] untersuchten die thermische Zersetzung von Hydrotalcit mittels TGA (Diagramm 18) und Festkörper-NMR.

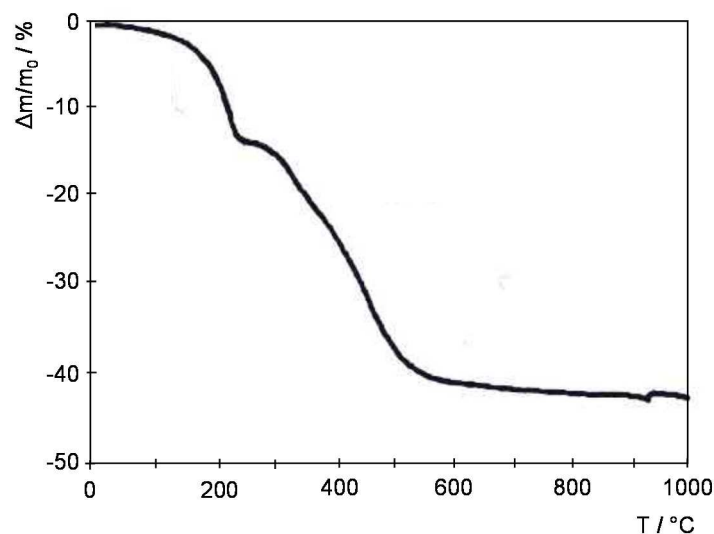


Diagramm 18: TGA von Hydrotalcit nach MacKenzie *et al.* [Mac1993]

Sie konnten nachweisen, dass während der ersten Zersetzungsstufe mit einem Maximum bei 285°C die Dehydroxilierung von Al-Ionen ablief. Die Dehydroxilierung der  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen konnte

der zweiten Zersetzungsstufe mit einem Maximum bei 390°C zugeordnet werden, und die Decarbonatisierung von  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen wurde der dritten Stufe mit einem Maximum bei 440°C zugeschrieben (vgl. Diagramm 18). Von 440°C bis 900°C wurde die Existenz von Periklas mittels XRD nachgewiesen.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sollte in diesem Temperaturbereich in der Form der  $\gamma$ -Modifikation mit geringem Kristallisationsgrad vorliegen. Dies wurde aus den XRD- und NMR-Daten geschlossen. Ab 1200°C wurde Spinell nachgewiesen.

Pesic *et al.* [Pes1992] beschreiben die dreistufige, thermische Zersetzung von Hydrotalcit mit einem Mg : Al-Verhältnis von 2. Die erste Zersetzungsstufe trat bei 65 - 80°C auf und wurde mit der Verdampfung von physikalisch gebundenem Wasser erklärt. Es wird beschrieben, dass die Hygroskopie des Hydrotalcits derart ausgeprägt sei, dass selbst bei 105°C getrocknete Proben während der Lagerung im Exsikkator und des Einsetzens in das Analysengerät genügend Luftfeuchtigkeit aufnehmen, um diese Stufe in der TGA-Analyse deutlich zu zeigen, wie in Diagramm 19 dargestellt.

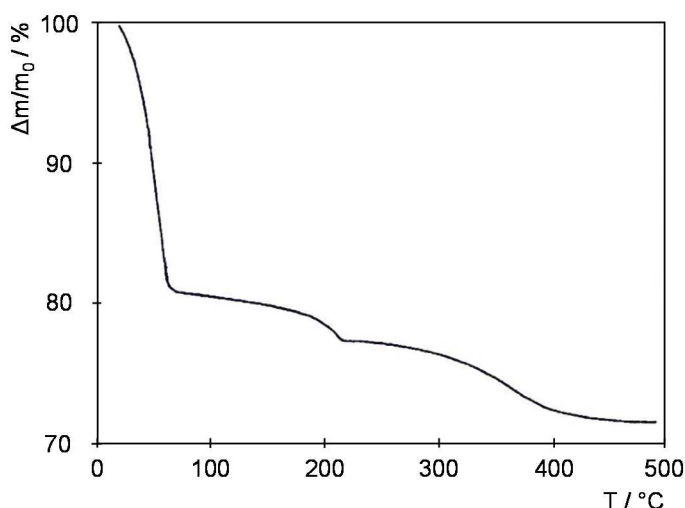


Diagramm 19: TGA von Hydrotalcit nach Auslagerung in Wasserdampfatosphäre für 70 h bei Raumtemperatur nach Pesic *et al.* [Pes1992]

Stufe 2 trat bei 216°C auf und wurde als Verlust von Zwischenschichtwasser identifiziert, weil Proben, die oberhalb dieser Temperatur getempert wurden, eine Verringerung der Gitterkonstanten von 7,59 auf 6,6 Å in Richtung der c-Achse aufwiesen. Während des Zersetzungsprozesses, der mit Abbaustufe 2 einherging, wurde ca. 1% der gesamten  $\text{CO}_2$ -Menge freigesetzt. Die Abbaustufe 3 wurde in zwei Unterstufen 3<sub>I</sub> und 3<sub>II</sub> unterteilt, weil das Erscheinungsbild der TGA-Kurve diese Unterteilung nahelegt. Tatsächlich wurde aber nachgewiesen, dass über den gesamten Temperaturverlauf von 330°C bis 370°C kontinuierlich sowohl  $\text{CO}_2$ , als auch Wasser freigesetzt wurde.

Miyata [Miy1980] erzeugte Hydrotalcite der allgemeinen Formel



durch Fällung und anschließende hydrothermale Behandlung. Dabei war  $m = 1 - 3x/2$  und  $0,1 \leq x \leq 0,429$ . Die Hydrotalcitsynthese erfolgte aus den Chloriden des Magnesiums und des Aluminiums bei  $\text{pH} = 10$  und ständiger Zufuhr von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Diese Hydrotalcite mit unterschiedlichen Al-Gehalten wurden mittels XRD, DTA und TGA untersucht. Bei  $0,201 < x < 0,34$  wurde mittels XRD reiner Hydrotalcit gefunden.

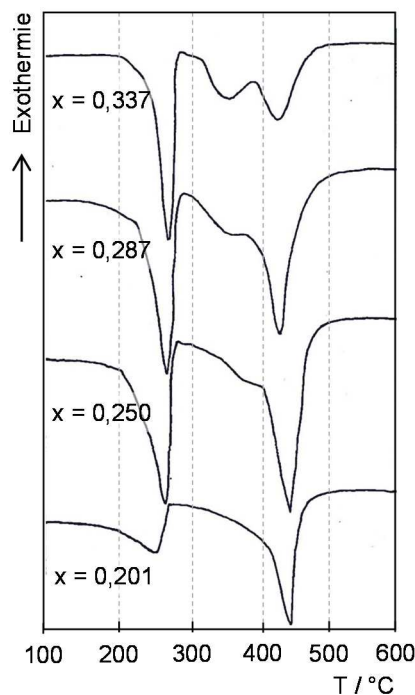


Diagramm 20: DTA-Kurven von Hydrotalciten mit unterschiedlichen Al:(Al+Mg)-Verhältnissen (x) nach Miyata [Miy1980]

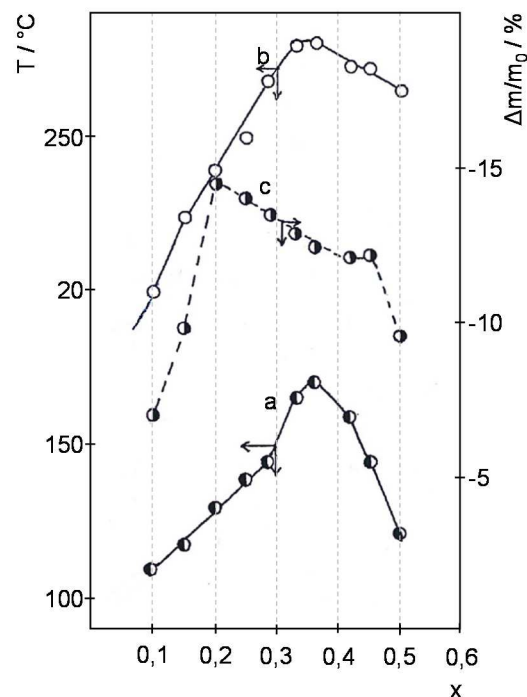


Diagramm 21: Start- (a) und Peak- (b) -Temperatur der Dehydratation von Zwischenschichtwasser und Massenverlust (c) bei unterschiedlichen Verhältnissen Al/(Al+Mg) (x) nach Miyata [Miy1980]

Bei höheren Al-Gehalten wurde Böhmit als Nebenprodukt festgestellt, bei geringeren Al-Gehalten Hydromagnesit und bei  $x \leq 0,105$  sogar Brucit. Bei Carbonatmangel konnte sogar bei  $x = 0,15$  Hydrotalcit ohne weiteres Nebenprodukt synthetisiert werden. Mittels TGA wurde die Dehydratation des Zwischenschichtwassers charakterisiert (siehe Diagramme 20 und 21). Dabei wurde festgestellt, dass, je Al-ärmer der Hydrotalcit ist, umso niedriger ist die Temperatur, bei der die Dehydratation beginnt, und umso geringer ist die Menge an Zwischenschichtwasser, das freigesetzt wird. Mittels DTA wurde die zweite thermische Abbaustufe der Hydrotalcite untersucht, die aus der Abgabe von Kristallwasser, welches an Al-

Ionen gebunden ist, resultiert. Diese Abbaustufe ist bei  $x = 0,3$  noch gut ausgeprägt und bei  $x = 0,201$  bereits nicht mehr zu erkennen.

### Synthese von Aluminium-Magnesium-Doppelhydroxiden

Rozov *et al.* [Roz2010] synthetisierten Doppelhydroxide aus den gelösten Nitraten des Magnesiums und des Aluminiums, indem die Lösung in eine Natriumcarbonatlösung getropft wurde, deren pH-Wert bei 11,4 konstant gehalten wurde. Das Reaktionsprodukt war Hydrotalcit mit einem Substitutionsgrad  $x$  von 0,25 (siehe F. 3). Bei dieser Methode muss der Hydrotalcit nicht mehr hydrothermal behandelt werden, um eine für TGA und XRD-Analyse ausreichende Kristallitgröße zu besitzen. Es reichte lediglich eine 24-stündige Alterung in der Syntheselösung.

Budhysutano *et al.* [Bud2010] untersuchten den Einfluss der Vorbehandlung der Rohstoffe MgO und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  auf die hydrothermale Synthese von hydrotalcitartigen Verbindungen. Anionen, welche die Zwischenschicht des hydrotalcitartigen Reaktionsproduktes belegen sollen, wurden nicht gezielt zugegeben. Die Dauer der hydrothermalen Behandlung war nicht ausreichend für eine vollständige Umsetzung. Somit konnte die Reaktionsgeschwindigkeit bei den unterschiedlichen Bedingungen nur qualitativ bestimmt werden.

Dabei stellten sie fest, dass die Lösung und Hydratation des Magnesiumoxids im Reaktionsmedium Wasser den pH-Wert auf 10 anhub. Somit war die Löslichkeit des Aluminiumhydroxides ausreichend für die Lösungs-Fällungs-Reaktion, bei der die hydrotalcitartige Verbindung ausgeschieden werden sollte. Es wurde kein alkalischer Zusatz wie zum Beispiel NaOH benötigt, um die Reaktion zu ermöglichen.

Man stellte weiter fest, dass gröbere, also nicht, oder unzureichend vorbehandelte Magnesiumoxide zu einem unreaktierten Rest von Periklas im Reaktionsprodukt führen. Man schließt daraus, dass die Bildung einer Brucitschicht um das Magnesiumoxidkorn zu einer Passivierung führt und so die Umsetzungsreaktion behindert.

Eine Nassmahlung des Magnesiumoxids führte zur Eliminierung des Restperiklases. Trotzdem wurde keine vollständige Umsetzung erreicht. Im Reaktionsprodukt wurden Reste von Brucit und Hydrargillit nachgewiesen. Grund dafür war die Hydratation des Magnesiumoxids bereits in der Vorbehandlung und die schlechtere Wasserlöslichkeit von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gegenüber MgO.

Eine wasserfreie Vermahlung des Magnesiumoxides führte ebenfalls zu einer hohen Umsetzungsrate aufgrund des zuvor erwähnten Löslichkeitsunterschiedes zwischen  $\text{MgO}$  und  $\text{Mg(OH)}_2$ .

Eine gemeinsame Vermahlung von  $\text{MgO}$  und  $\text{Al(OH)}_3$  in Wasser führte zur besten Umsetzung, da bereits hydrotalcitartiges Reaktionsprodukt während der mechanischen Behandlung bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck entsteht. Eine Feinmahlung des Aluminiumhydroxids erhöht ebenfalls die Umsetzungsrate.



### 3.2. Körnungsaufbau von (Feuerfest-)Betonen

Ungeformte, feuerfeste Werkstoffe bestehen aus mineralischen Rohstoffen. Sie erhalten ihre positiven Eigenschaften wie Korrosionsbeständigkeit oder Festigkeit aus ihrer Dichte, d.h. aus einem möglichst geringen Porenanteil (vgl. Kap. 3.4.3.). Feuerfeste Erzeugnisse können beispielsweise auch unterhalb der späteren Einsatztemperatur gebrannt werden. Monolithische Zustellungen werden aus verständlichen Gründen überhaupt nicht vor dem Einsatz gebrannt [Aut1994]. Ein Nachschwinden im Hochtemperatureinsatz ist aber in keinem Fall gewünscht. Daher wird das Phänomen der Schwindung durch die Anwendung von Körnungsmischungen mit höchstmöglicher Packungsdichte und geringstmöglichem Wasserbedarf minimiert. Ein Dichtsintern, so wie es für feinkeramische Werkstoffe üblich ist, ist für ungeformte feuerfeste Werkstoffe aber technisch nicht erreichbar.

Andreassen veröffentlichte im Jahre 1930 ein Modell von Körnungsmischungen mit maximaler Packungsdichte sowie eine mathematische Beschreibung der kumulativen Partikelgrößenverteilung der Mischung.

$$CPFT = \left(\frac{D}{D_L}\right)^q \quad (\text{Gl. 16})$$

Dabei ist CPFT der kumulierte prozentuale Volumenanteil der Partikel, kleiner als D (cumulative particles finer than), D die Partikelgröße,  $D_L$  die Maximalkorngröße der Mischung und q der Andreassenkoeffizient, der die Steigung der Geraden in logarithmischer Darstellung wiedergibt. Das Modell beruht auf einer Ähnlichkeitsbeziehung, die besagt, dass jedes Korn, unabhängig von seiner Größe, in einem konstanten Größenverhältnis zu seinen benachbarten Körnern steht. Das Modell beschreibt eine kontinuierliche, lückenlose Korngrößenverteilung. Das Andreassenmodell sieht bereits einen variablen Koeffizienten vor, um zu berücksichtigen, dass Eigenschaften wie Kornform oder Oberflächenstruktur die Packungsdichte eines Körnungshaufwerkes ebenso beeinflussen, wie die Korngrößenverteilung. Andreassen empfahl q-Werte von 0,5-0,33 für reale Körnungen. Durch den Einsatz von Zwangsmischern und Rheologieadditiven sind heute Betonrezepturen mit q-Werten von 0,33-0,2 Stand der Technik. [Ding1992]

Die Rohstoffproduzenten entwickeln immer gröbere Feuerfestkörnungen [Zac2009] um  $D_L$  nach oben zu treiben und immer feinere Rohstoffe [Otr2008] [Cha2013], um in der Praxis

Rezepturen zu ermöglichen, die nahe am theoretischen Idealzustand, einer möglichst breiten, nach unten offenen Korngrößenverteilung, liegen.

Sarkar *et al.* [Sar2014a] untersuchten die Verarbeitbarkeit und Festigkeitsentwicklung von frei fließenden Korundbetonen mit q-Werten von 0,21 und 0,23, sowohl mit, als auch ohne Reaktivtonerde. Reaktivtonerde führte bei beiden q-Werten zu einem geringeren Anmachwasserbedarf, höherer Dichte und Festigkeit. Betone mit dem höheren q-Wert führten zwar ebenfalls zu verringertem Anmachwasserbedarf, höherer Dichte und Festigkeit, aber auch zu einem verschlechterten Fließverhalten.

Karadeniz *et al.* [Kar2007] untersuchten ebenfalls das Fließverhalten von Korundbetonen in Abhängigkeit des q-Wertes und fanden ein Optimum bei  $q=0,23$ .

Das *et al.* [Das2003] untersuchten das Fließverhalten (siehe Diagramm 22) und die thermomechanischen Eigenschaften von frei fließenden, tonerdereichen Betonen mit unterschiedlichem Körnungsaufbau (siehe Tabelle 10) und stellten fest, dass ein gröberer Kornaufbau zwar eine hohe Packungsdichte und ein geringes Schwinden bewirkten, aufgrund der nicht ideal runden Kornform war aber die Verarbeitbarkeit des gröbereren Betons schlechter. Der Beton mit feinerem Körnungsaufbau wies eine Brennschwindung, also Verdichtung, bei 1500°C auf (Siehe Diagramm 23), wodurch die höhere Festigkeit erklärt werden konnte.

Tabelle 10: Körnungsaufbau zweier tonerdereicher NCCs nach Das *et al.* [Das2003]

<b><u>Komponente</u></b>	<b><u>Korngröße</u></b>	<b><u>Rezeptur A</u></b>	<b><u>Rezeptur B</u></b>
		<b><u>/ %</u></b>	<b><u>/ %</u></b>
Weißer Sinterkorund	1 - 3 mm	20,8	30,0
Weißer Sinterkorund	0,5 - 1 mm	15,6	8,0
Weißer Sinterkorund	< 0,5 mm	12,7	12,0
Weißer Sinterkorund	< 45 µm	24,3	15,0
Sillimanitmehl	< 300 µm	3,0	3,0
Aluminiumoxid	D <sub>50</sub> 6 - 8 µm	20,0	30,0
Microsilica	k.a.	3,6	2,0

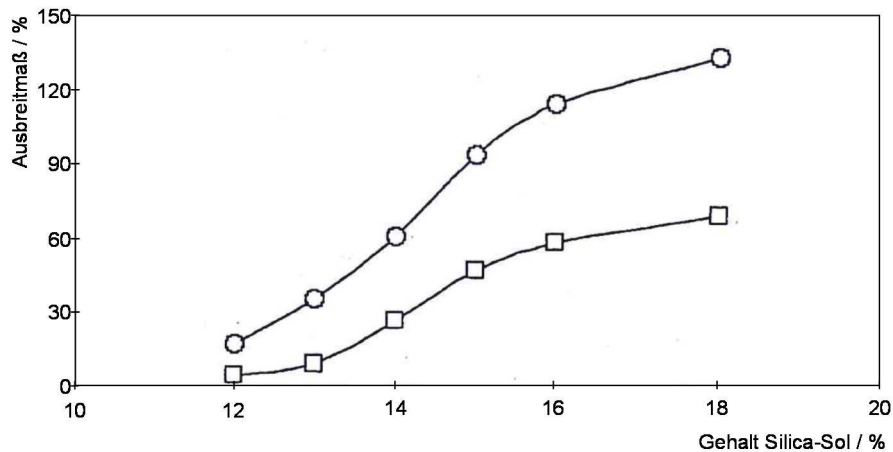


Diagramm 22: Freifließen von tonerdereichen Betonen (○ Rezeptur A, □ Rezeptur B) bei unterschiedlichen Gehalten an Silica-Sol nach Das *et al.* [Das2003]

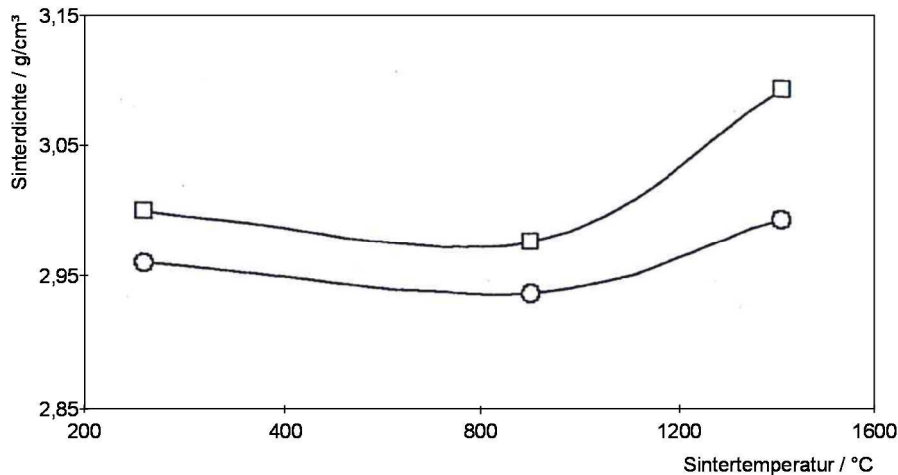


Diagramm 23: Sinterdichte von tonerdereichen Betonen (○ Rezeptur A, □ Rezeptur B) bei unterschiedlichen Sintertemperaturen nach Das *et al.* [Das2003]

Fang *et al.* [Fan1995] beschreiben die Entwicklung einer frei fließenden LCC durch Optimierung der Microfüller. Dabei kommen sowohl sub- $\mu\text{m}$ -feine Tonerden als auch Microsilicapulver unterschiedlicher Feinheit zum Einsatz. Ohne Dispergiermittel waren die Massen nicht verarbeitbar. Bestes Fließverhalten bei geringem Wasserbedarf wurde erzielt, indem sowohl die Tonerden, als auch die Microsilicapulver so gewählt wurden, dass sie bimodale Korngrößenverteilungen bildeten. Die optimierte Rezeptur nach Fang *et al.* ist in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Rezeptur für eine frei fließende ULCC nach Optimierung der Microfüller nach Fang *et al.* [Fan1995]

<b><u>Komponente</u></b>	<b><u>Korngröße</u></b>	<b><u>Gehalt / %</u></b>
Sinterkorund	0 - 6 mm	81
Kalzinierte Tonerde	5 µm	8
Reaktivtonerde	0,5 µm	2
Microsilica	0,9 µm	1
Microsilica	0,15 µm	3
Tonerdezement	k. a.	5
Verflüssiger	---	0,1

Bei der Auswahl der Rohstoffe für einen dichten Feuerbeton ist zu beachten, dass nur massive, dichte Partikel zu einer hohen Packungsdichte führen können. So haben Braulio *et al.* [Bra2009] zur Erhöhung der Hochtemperaturkriechbeständigkeit eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO-Betons Zement sukzessive gegen hydratisierbare Tonerde ausgetauscht und mussten eine Erhöhung des Wasserbedarfes der Masse feststellen (siehe Diagramm 24). Dies führte zu einer Zunahme der Sinterschwindung.

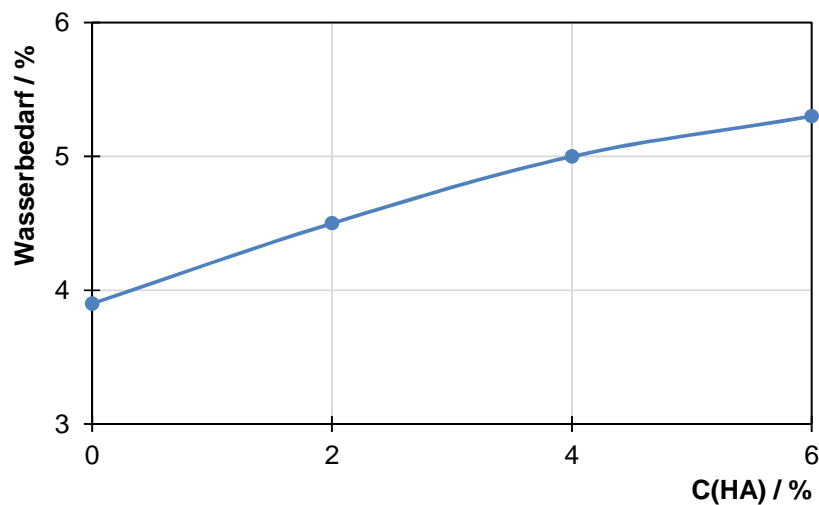


Diagramm 24: Erhöhung des Wasserbedarfes eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO-Betons bei steigender Zugabe von hydratisierbarem Aluminiumoxid (HA) nach Braulio *et al.* [Bra2009]

### 3.3. Vorgänge auf der Oberfläche von Partikeln in wässriger Suspension

Bei verarbeitungsfertigen Feuerfestbetonen handelt es sich um hochgefüllte, wässrige Suspensionen mit maximaler Packungsdichte. Neben der Korngrößenverteilung sind es die kolloidalen Eigenschaften der Betone, die ihre Verarbeitungseigenschaften bestimmen. Für die kolloidalen Eigenschaften sind hauptsächlich die feinsten Körnungsbestandteile eines Betons verantwortlich, da diese den größten Beitrag zur spezifischen Oberfläche des Systems liefern.

Bei den meisten Betonbestandteilen handelt es sich um Metalloxide. Da die oberflächlichen Atome bzw. Ionen in unvollständigen Koordinationspolyedern liegen, sind diese nach außen hin nicht abgesättigt und bieten freie Valenzen, welche die Adsorption von Ionen ermöglichen. Im wässrigen Medium bedeutet dies, dass ein Metallkation entsprechend seiner nicht abgesättigten, positiven Ladung  $\text{OH}^-$ -Ionen, ein Sauerstoffanion entsprechend seiner nicht abgesättigten negativen Ladung  $\text{H}^+$ -Ionen an sich binden kann. Diese oberflächliche Hydratisierung wirkt sich zunächst nicht auf die elektrische Neutralität der Partikel aus.

[Hei2007]

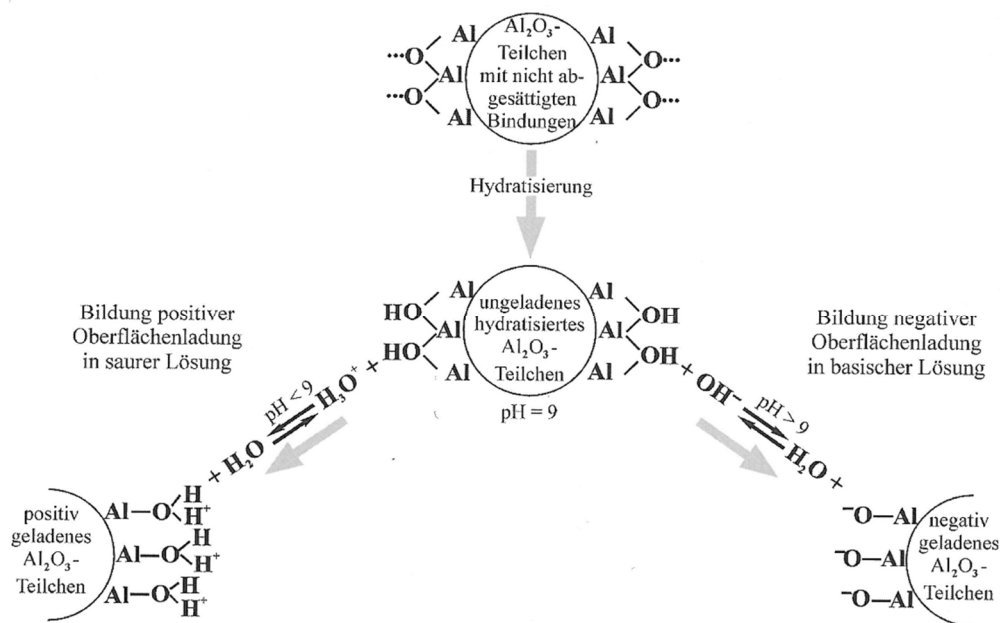


Abbildung 7: Bildung hydratisierter Partikeloberflächen und deren Reaktionen, die in saurem oder basischem Milieu zu geladenen Oberflächen führen am Beispiel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach Heinrich [Hei2007]

Die oberflächlichen OH-Gruppen haben in wässriger Umgebung aber die Fähigkeit als Säure, bzw. Base nach Brønsted zu reagieren. Im sauren Milieu kann die hydratisierte Partikeloberfläche  $\text{H}^+$ -Ionen aufnehmen, bzw.  $\text{OH}^-$ -Ionen abgeben und so als Base auftreten. In beiden Fällen wird die Partikeloberfläche positiv geladen. Im basischen Milieu kommt es zur

Abgabe von  $H^+$ -Ionen und somit zu einer negativen Oberflächenladung. Abbildung 7 illustriert dieses Phänomen. Der pH-Wert, bei dem die Konzentration der positiven und negativen Ladungsträger auf der Partikeloberfläche gleich groß sind, wird als isoelektrischer Punkt (IEP) bezeichnet und ist eine spezifische Stoffeigenschaft. Tabelle 12 listet die IEPs einiger oxidischer Minerale auf, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit Verwendung finden.

[Hei2007]

Tabelle 12: pH-Wert des Isoelektrischen Punktes (IEP) einiger Oxide in wässriger Suspension nach [Hei2007]

<b>Mineral</b>	<b>Chemische Zusammensetzung</b>	<b>pH des IEP</b>
Silica (amorph)	$SiO_2$	3 - 4
Korund ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ )	$Al_2O_3$	9 - 9,5
Periklas	$MgO$	12 - 13

### Elektrostatische Verflüssigung

Abseits des IEP arrangieren sich im Wasser gelöste Ionen und die polaren Wassermoleküle von selbst auf, bzw. in der Nähe, der Partikeloberfläche und schirmen ihre Ladung ab (siehe Abbildung 8). Dabei bilden sich unterschiedliche Schichten aus. Mit wachsendem Abstand von der Partikeloberfläche sind die kompensierenden Ladungsträger weniger stark an die Partikel gebunden und die Ladungsdichte im Medium Wasser sinkt. Wird die Suspension durch Scherung bewegt, kann beobachtet werden, dass der äußere Teil dieser elektrischen Doppelschicht relativ zum Partikel bewegt wird, während der innere Teil weiterhin die geladene Teilchenoberfläche zum Suspensionsmedium hin abschirmt, indem die kompensierenden Ladungsträger vom Partikel mitgenommen werden. Die Ladungsträger außerhalb der Gleitebene können dann nicht mehr zur Kompensation der Oberflächenladung beitragen, weshalb das Teilchen eine Restladung, das sog. Zeta-Potenzial gegenüber dem Medium besitzt. In einer Suspension, in der alle Partikel eine Ladung gleichen Vorzeichens tragen, kann das Zeta-Potenzial ausgenutzt werden, um abstoßende Kräfte zwischen den Partikeln zu erzeugen. Die elektrostatische Abstoßung zwischen den Teilchen kann eine Coagulation verhindern und die Viskosität von Suspensionen senken.

[Hei2007]

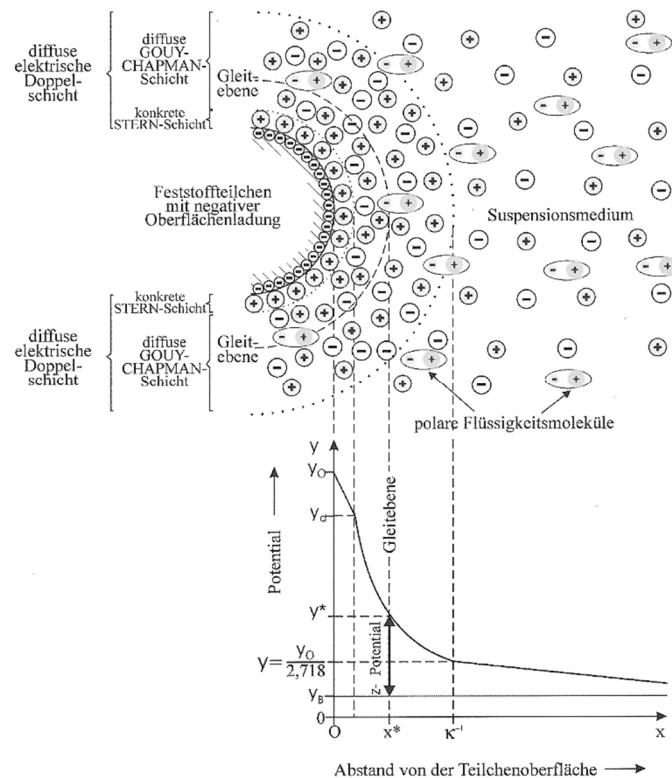


Abbildung 8: Modellhafte Darstellung der diffusen elektrischen Doppelschicht an einer Feststoffteilchenoberfläche in wässriger Suspension und Verlauf der Potenzialdifferenz zwischen Teilchenoberfläche und Suspension nach Heinrich [Hei2007]

### Sterische Verflüssigung

Eine weitere Möglichkeit, eine Abstoßung zwischen den Partikeln zu erreichen, ist die Belegung der Partikeloberfläche mit funktionellen Molekülen, die eine Annäherung der Partikel aneinander verhindern, wie in Abbildung 9 dargestellt.

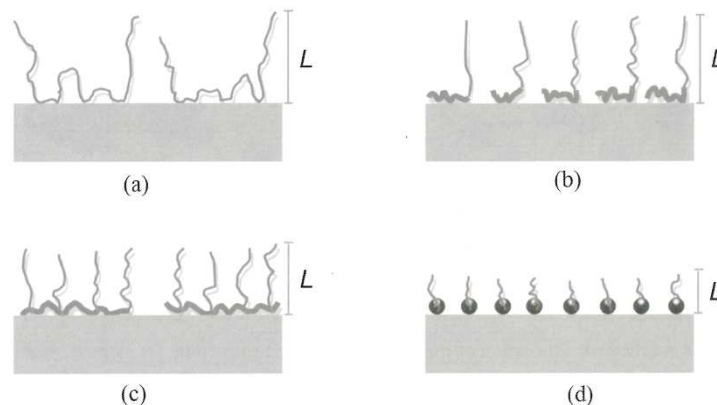


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Ausbildung von adsorbierten Molekülschichten auf der Partikeloberfläche bei unterschiedlichem Molekülaufbau (a - d) nach Luz *et al.* [Luz2015]

Hierbei handelt es sich um mehr oder weniger langkettige, organische Moleküle, die funktionelle, üblicherweise polare Gruppen besitzen. Die polaren Gruppen der sterischen Moleküle werden an der Partikeloberfläche adsorbiert, während ihre unpolaren Ketten ein gewisses Volumen oberhalb der Partikeloberfläche in Anspruch nehmen. Die unterschiedlichen sterischen Moleküle unterscheiden sich hauptsächlich in der Kettenlänge  $L$ , die die Hälfte der Distanz zum benachbarten Teilchen wiedergibt und der Dichte der Oberflächenbelegung.

[Luz2015]

Der zweite Aspekt ist besonders für hydraulische Bindemittel interessant, da diese nicht nur ein möglichst gutes Fließverhalten an den Tag legen sollen, sondern auch mit dem Suspensionsmedium Wasser eine chemische Reaktion eingehen sollen.

Kasper *et al.* [Kas2013] konnten zeigen, dass der Abbindeverzögerungsmechanismus langkettiger Verflüssiger auf die Dichte der Oberflächenbelegung zurückzuführen ist und dass die Verzögerung während der Lösungsphase der Abbindereaktion stattfindet. So können Polycarbonsäureester (PCE) mit Seitenkette die Oberfläche der Zementpartikel weniger dicht belegen, als solche mit linearem Molekulaufbau. Erstere haben deshalb einen signifikant geringeren Verzögerungseffekt auf die Abbindereaktion von Zement.

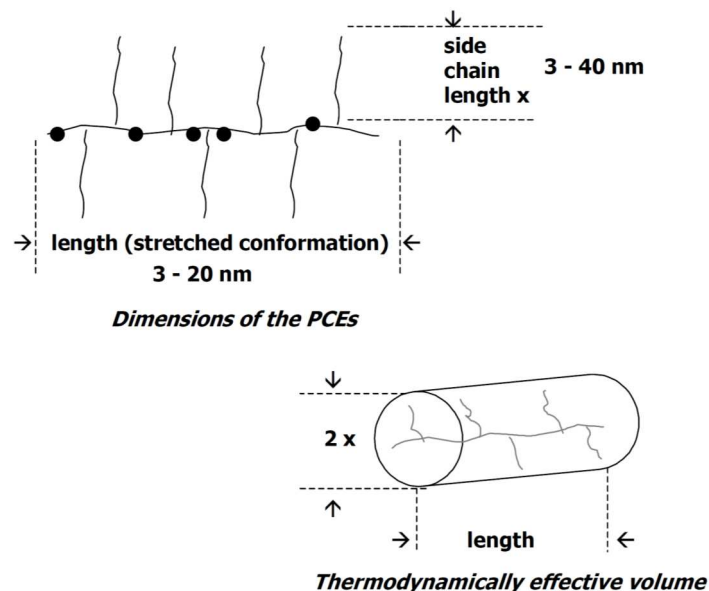


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Molekülaufbaus moderner PCEs nach Hommer *et al.* [Hom2005]  
Die Hauptkette beinhaltet die Acrylatgruppen und kann mit diesen auf der Oberfläche von Zementpartikeln und Microfüllerpartikeln adsorbiert werden. Die Seitenketten bestimmen das effektive Volumen.

Hommer *et al.* [Hom2005] beschreiben die Molekülstruktur von Polycarbonsäureestern (Abbildung 10) und liefern ein Modell für die Oberflächenbelegung auf den Zementpartikeln (Abbildung 11).



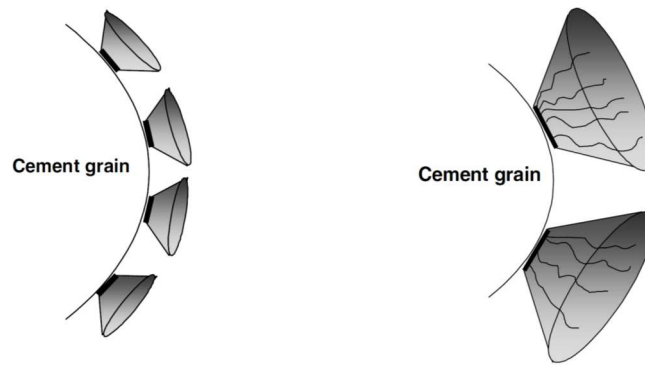


Abbildung 11: Modell der Belegung der Oberfläche eines Zementpartikels durch PCEs nach Hommer *et al.* [Hom2005]

Links: Makromoleküle mit kurzer Seitenkette führen zu einer dichteren Belegung der Partikeloberfläche.

Rechts: Makromoleküle mit langer Seitenkette führen zu einer weniger dichten Belegung der Partikeloberfläche.

Kockegey-Lorenz *et al.* [Koc2015] empfehlen ein Konzept mit zwei Verflüssigersystemen, welche die gleiche verflüssigende Wirkung haben, von denen aber eines abbindebeschleunigend, das andere abbindeverzögernd auf Zement wirkt. Durch Änderung des Mengenverhältnisses dieser beiden Systeme, kann die Abbindezeit eines Betons exakt eingestellt werden, ohne dass sich dessen rheologisches Verhalten ändert.

## 3.4. Eigenschaften von Feuerfestbetonen

### 3.4.1. Festigkeit

Die Hauptfunktion hydraulischer Bindemittel ist es, mineralische Körnungshaufwerke zu verfestigen. Der hydratisierte, getrocknete Zementstein weist ein polykristallines, poröses Gefüge auf [Roy1975]. Die Hydrate des Zementsteins kristallisieren auch an der Oberfläche der nicht hydraulischen Betonbestandteile und verkitten diese miteinander [Möh2002]. Um nach der Hydratation von Kalziumaluminatzement ein dichtes Zementsteingefüge zu erhalten, muss der w/z-Wert kleiner als 0,40 eingestellt werden [VDZ2002], was bei modernen, zementarmen Feuerbetonen nicht mehr möglich ist, da Zementgehalte von 3-5 % und Wassergehalte von 4 - 6 % umgesetzt werden (vgl. Kap. 3.2.). Die Beziehung zwischen Porosität und Festigkeit von Zementstein wurde von Roy *et al.* [Roy1975] dargestellt. Sie konnten nachweisen, dass die Porosität des Zementsteins der dominierende, festigkeitsbeeinflussende Faktor ist. Die Forscher konnten einen mathematischen Zusammenhang zwischen Porosität und Festigkeit ermitteln, der für den untersuchten Porositätsbereich von ca. 2 % bis ca. 60 % eine gute Korrelation zwischen erwarteten und gemessenen Werten liefert.

In der Literatur finden sich unterschiedliche Gleichungen, die zur Beschreibung dieses Zusammenhangs herangezogen wurden.

Roy *et al.* liefern die Gleichungen

$$\sigma_p = \sigma_0 e^{(-bP)} \quad (\text{Gl. 17})$$

und

$$P = P_0 e^{(-k\sigma_p)} \quad (\text{Gl. 18})$$

Hoff [Hof1972] hingegen verwendet die Gleichung

$$\sigma_p = \sigma_0 (1 - P)^c \quad (\text{Gl. 19})$$

Dabei ist  $\sigma_p$  die Festigkeit des porösen Materials,  $P$  die Porosität,  $\sigma_0$  und  $P_0$  sind materialspezifische Konstanten,  $b$  und  $k$  repräsentieren die negative Steigung der jeweiligen Geraden in logarithmischer Darstellung.  $c$  als Exponent der Potenzfunktion ist ebenso wie  $b$

und  $k$  ein Maß für den Festigkeitsverlust bei steigender Porosität. Gleichung 18 liefert die beste Korrelation über einen weiten Porositätsbereich, versagt aber, wenn die Porosität gegen Null geht. Deswegen wurde Gleichung 17 von Roy und Gouda nicht vollständig verworfen [Roy1975]. Gleichung 19 lieferte ebenfalls eine zufriedenstellende Korrelation, allerdings untersuchte Hoff den Porositätsbereich von 70 % - 90 % und hat somit die kleinere Datengrundlage als Roy *et al.*

Alle drei Gleichungen weisen darauf hin, dass der Zusammenhang zwischen Porosität und Festigkeit nichtlinear ist, wie es auch aus Diagramm 25 hervorgeht.

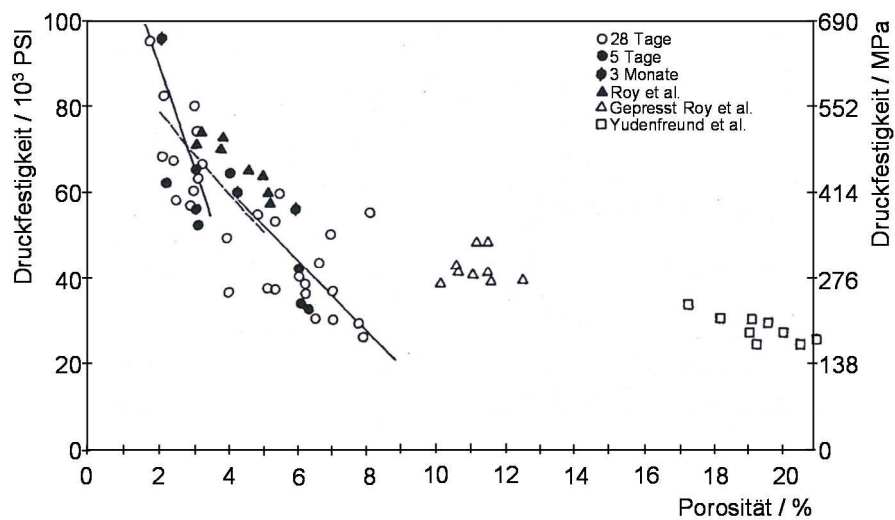


Diagramm 25: Druckfestigkeit von Zementstein in Abhängigkeit von der Porosität, zusammengestellt von Roy *et al.* [Roy1975]

### 3.4.2. Vorgänge beim ersten Aufheizen von Feuerfestbetonen

Da beim ersten Aufheizen von Feuerfestbetonen diverse Volumenänderungs- und Gasbildungsreaktionen eintreten, muss dieser Prozessschritt genau auf den verwendeten Feuerfestbeton und

die Abmaße des Erzeugnisses abgestimmt sein. Ein zu schnelles Aufheizen kann zu Gefügespannungen und kritischen Schäden am Bauteil bzw. der Auskleidung führen [Rou1997; S. 217 f.]. Ein zu langsames Aufheizen führt zu wirtschaftlichen Nachteilen.

#### Trocknung und Dehydratation

Aufgrund des hohen Kostendruckes feuerfester Erzeugnisse bzw. des Zeitdruckes bei Zustellungsarbeiten in Stahlwerken, Gießereien, etc., können Bauteile und Zustellungen aus ungeformten, feuerfesten Erzeugnissen nicht immer schonend getrocknet werden, sondern werden häufig ungetrocknet gebrannt oder auf Betriebstemperatur gebracht. Dadurch können Temperaturgradienten innerhalb eines ungeformten, feuerfesten Erzeugnisses auftreten. Daraus folgt, dass sich die eigentliche physikalische Trocknung, also die Verdampfung des nicht chemisch gebundenen Anmachwassers, bzw. der Porenlösung, bei 100°C, mit der chemischen Dehydratation, also der Zersetzung der für die Bindung verantwortlichen Hydroxide, überlagern kann. Daher werden die Prozesse, die bei der Trocknung und Kalzination ablaufen, in dieser Arbeit in einem Kapitel dargestellt.

Parr *et al.* [Par2004] beschreiben das Phänomen, dass die Festigkeit eines Betons, der mit 70 %igem Tonerdezement gebunden ist, nach dem Trocknen bei 110°C höher ist, als im ungetrockneten Zustand, obwohl sich die wasserreichen Hydrate  $CAH_{10}$  und  $C_2AH_8$  unter Volumenschwindung in die wasserärmeren Hydrate  $C_3AH_6$  und  $AH_3$  umwandeln (siehe Diagramm 26). Parr *et al.* begründen dieses Phänomen folgendermaßen:

- Die für 70 %igen Tonerdezement typische Klinkerphase  $CA_2$  hydratisiert innerhalb der ersten Tage bei Raumtemperatur nicht vollständig.
- Im Porenraum des Betons herrscht während der Trocknung bei 110°C wasserdampfhaltige Atmosphäre
- Die Klinkerphase  $CA_2$  hydratisiert unter diesen Bedingungen weiter, wodurch die Festigkeit ansteigt.

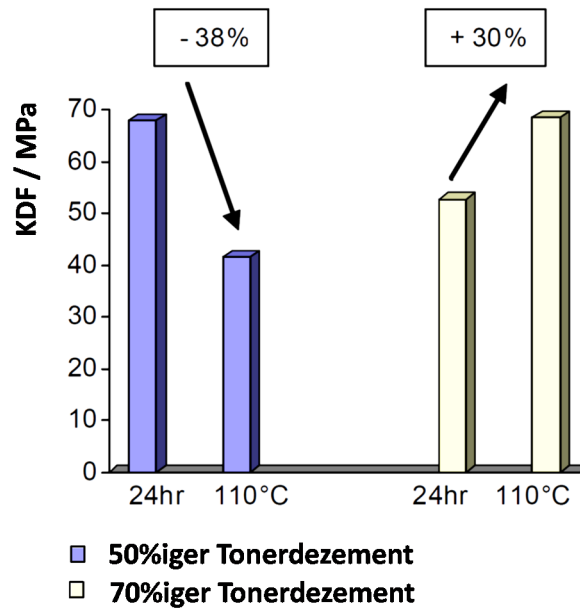


Diagramm 26: Veränderung der Kaltdruckfestigkeit eines tonerdezementgebundenen Betons nach Parr *et al.* . 50 %iger Tonerdezement enthält kaum  $CA_2$ . Die Hydrate, die sich bei Raumtemperatur bilden, zersetzen sich bei 110°C bereits teilweise. 70 %iger Tonerdezement enthält  $CA_2$ , das bei Raumtemperatur nicht vollständig hydratisiert. Der Festigkeitseinbruch durch die teilweise Zersetzung der Hydrate wird durch die fortschreitende Hydratation von  $CA_2$  mehr als kompensiert. [Par2004]

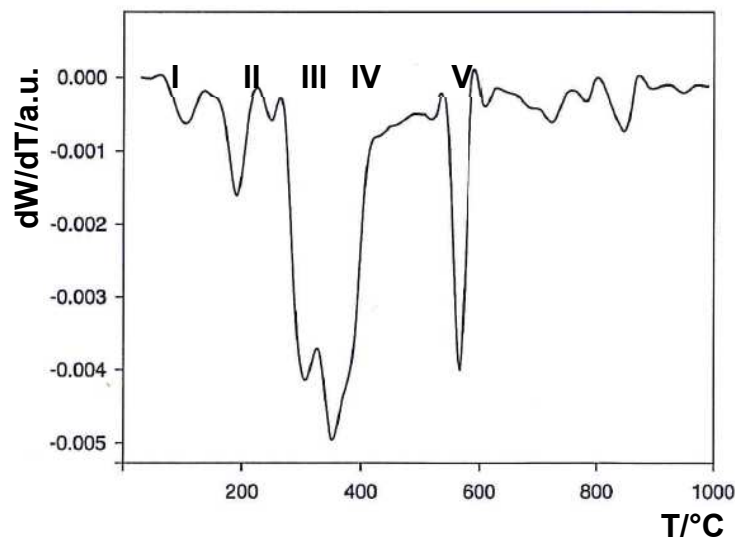


Diagramm 27: DTA-Kurve von Tonerdezementhydrat nach Maitra *et al.* [Mai2005]

- I Verlust von oberflächlich gebundenem Wasser
- II Dehydratation von Aluminiumhydroxidgel
- III Dehydratation von  $CAH_{10}$  zu  $C_2AH_8$
- IV Dehydratation von  $C_2AH_8$  zu  $C_3AH_6$
- V Dehydratation von  $C_3AH_6$  zu CA

Maitra *et al.* [Mai2005] veröffentlichen eine DTA-Kurve für reines Tonerdezementhydrat (siehe Diagramm 27). Darin wird die stufenweise Dehydratation der Zementhydrate in vier endothermen Reaktionen von 110°C bis 550°C dargestellt.

Cardoso *et al.* [Car2004] verglichen einen ULCC-Korundbeton mit einem zementfreien Korundbeton mit Bindung durch hydratisierbare Tonerde hinsichtlich ihrer Trocknungseigenschaften. Bei gleichem Bindergehalt (2 %) wies der zementgebundene Beton eine deutlich höhere Festigkeit auf. Am zementfreien Beton konnte eine signifikant geringere Permeabilität und eine niedrigere Wasseraufnahme festgestellt werden. Dies wird dadurch erklärt, dass hydratisierbare Tonerde bei der Reaktion mit Wasser nur in geringem Maße kristalline Reaktionsprodukte erzeugt und zum größten Teil amorphes Aluminiumhydroxidgel erzeugt, welches in der Lage ist, gasdichte Strukturen zu bilden. Zement hingegen bildet nur einen geringen Anteil amorpher Phase aus und hinterlässt hauptsächlich filzartig vernetzte, kristalline Strukturen, die eine bessere Durchströmbarkeit gewährleisten. Bei Trocknungstemperaturen zwischen 100 und 200°C werden die Hydratphasen noch nicht zersetzt, das Porenwasser des Betons erreicht aber schon einen Dampfdruck von theoretisch bis zu 2 MPa. Die niedrigere Permeabilität des zementfreien Betons führte dazu, dass das Wasser nur langsam entweichen konnte und sich ein Poreninnendruck entsprechend des Dampfdruckes des Porenwassers aufbauen konnte.

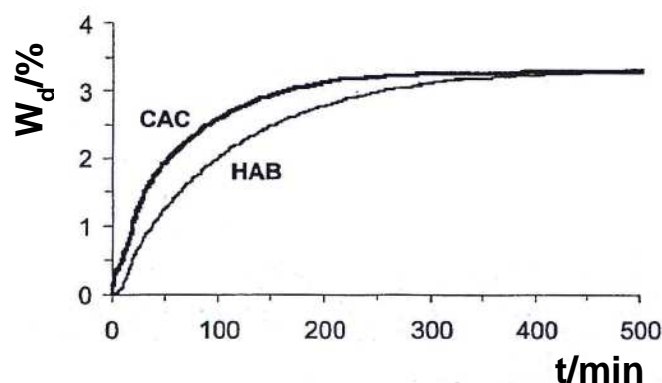


Diagramm 28: Trocknungskurve von zementgebundenem und zementfreiem Korundbeton für 500 min bei 110°C nach Cardoso *et al.* [Car2004]

$W_d$ : Kumulierter Wasserverlust des Betons zur Zeit  $t$

CAC: Korundbeton ULCC mit Tonerdezementbindung

HAB: Korundbeton NCC mit Bindung durch hydratisierbare Tonerde

Dieser Effekt, gepaart mit der geringeren mechanischen Festigkeit des zementfreien Betons führte dazu, dass der zementgebundene Beton eine deutlich höhere Aufheizgeschwindigkeit schadfrei überstehen konnte, als der zementfreie Beton mit hydratisierbarer Tonerde. Diagramm 28 illustriert, wie die geringe Permeabilität des zementfreien Betons die Trocknung bei 110°C verzögerte.

Vance *et al.* [Van1996] empfehlen daher eine signifikant verlängerte Aufheizkurve im Temperaturbereich unterhalb von 600°C für NCCs mit Bindung durch hydratisierbare Tonerde

(Diagramm 29). Die Festigkeit hydraulisch gebundener Betone fällt mit der Zersetzung der Hydratphasen ab. Beim ersten Aufheizen solcher Massen wird ein Festigkeitsminimum zwischen 400°C und 1000°C durchlaufen, bevor die keramische Bindung einsetzt, die wieder zu einer Verfestigung der Masse führt.

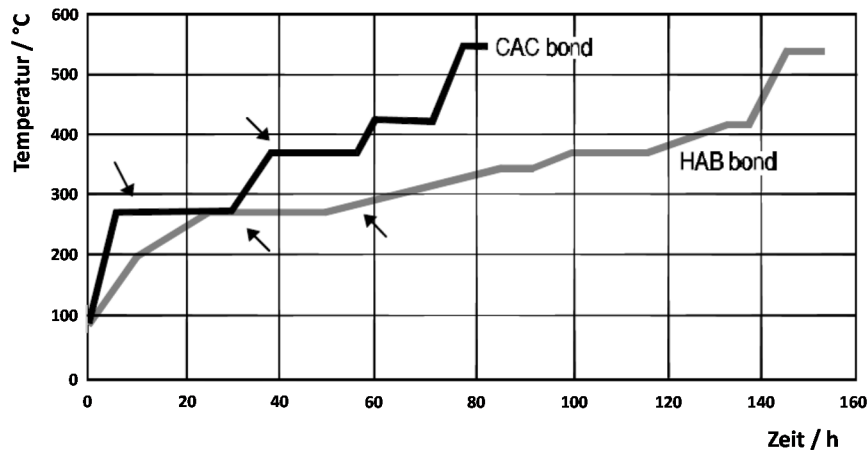


Diagramm 29: Empfohlene Aufheizkurven für Feuerfestbeton mit Tonerdezementbindung (CAC bond) und Bindung durch hydratisierbare Tonerde (HAB bond) nach Vance *et al.* Die kritischen Temperaturbereiche, bei denen der Beton mit Bindung durch hydratisierbare Tonerde zum Bersten neigt, sind mit Pfeilen markiert [Van1996]

## Sintern

Der Begriff des Sinterns umfasst zahlreiche Vorgänge, die bei hohen Temperaturen, aber dennoch unterhalb der Schmelztemperatur eines Stoffsystems ablaufen und zur Verfestigung eines Pulverhaufwerkes führen. Während das Sintern von feinkeramischen Erzeugnissen häufig von einer Schwindung begleitet wird [Tel2007; S. 313], verändern grobkörnig aufgebaute Erzeugnisse ihre geometrischen Abmaße nur unwesentlich. Beim Sintern grobkörniger, feuerfester Erzeugnisse verhindern die Körner die Schwindung, Kornwachstum und Verfestigung laufen allein in der (Binde-) Matrix ab [Rou1997; S. 20 f.].

Die Korngrößenverteilung eines Betons beeinflusst das Schwinden maßgeblich. Altun [Alt2001] berichtet vom Sinterverhalten eines Betons mit einem q-Wert von 0,30 (ca. 35 % < 100 µm) und beobachtete die Schwindung, verbunden mit einem Abfall der Porosität. Während die bei 1000°C gebrannte Masse eine offene Porosität von 20 % zeigte, wies die bei 1500°C gebrannte Masse eine offene Porosität von nur noch 13 % auf.

Die Verringerung der Oberflächenenergie durch Kornwachstum ist eine der wichtigsten Triebkräfte für das Sintern [Tel2007; S. 313 ff.]. So wird letztendlich die keramische Bindung von feuerfesten Erzeugnissen durch die feinste Pulverkomponente gewährleistet, da diese den

höchsten Beitrag zur spezifischen Oberfläche des Gesamtsystems liefert. Durch den Einsatz reaktiver Tonerden mit spezifischen Oberflächen von 1,5 - 7 m<sup>2</sup>/g ist es möglich, einen Korundbeton bei nur 1200°C vorzubrennen und dennoch Kaltdruckfestigkeiten von über 100 MPa zu erzielen [Buh2002].

Durch Verwendung von nano-Aluminiumoxid kann derselbe Effekt bereits bei 1000°C beobachtet werden [Otr2010].

MgO wirkt in geringen Konzentrationen (0,05% - 0,5%) als Sinteradditiv für Aluminiumoxid. Das Kornwachstum wird gehemmt, die Verfestigung gefördert [Pet1991; S.115]. Bei höheren MgO-Gehalten von ca. 5 % bis 28,33 % (50 mol%) hingegen bildet sich Spinell und es kommt zum Riesenkornwachstum. Je höher der Spinellanteil der gesinterten Keramik, desto höher ist die Temperaturstabilität und desto geringer ist die Schwindung einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Mischung [Arr2013].

### Phasenumwandlungen

Möhmel [Möh2002] beschreibt, dass die reinen Calciumaluminat CA und CA<sub>2</sub> nach Hydratation und thermischer Auslagerung bei min. 1200°C wieder in den Ausgangsphasenbestand zurückkehren [Möh 2002; S. 61]. In Abmischungen von Kalziumaluminaten mit kalzinierter Tonerde lag nach Hydratation und Temperung bei 1200°C ebenfalls ein Phasenbestand ähnlich des Ausgangszustandes vor. Temperung bei 1500°C allerdings führte zum Verschwinden der CaO-reichen Phase CA und zum erstmaligen Auftreten der CaO-armen Phase CA<sub>6</sub> [Möh 2001 S. 117]. Der Volumenzuwachs bei der Bildung von CA<sub>6</sub> aus CA und  $\alpha$ -Aluminiumoxid beträgt 8,7% und bei der Bildung von CA<sub>6</sub> aus CA<sub>2</sub> und  $\alpha$ -Aluminiumoxid 2,7 % [Rou1997; S. 412ff.].

Zu den Phasenumwandlungsreaktionen, die beim ersten Aufheizen eines Feuerbetons ablaufen, gehört ebenso die Bildung von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Da alle Übergangsmodifikationen des Aluminiumoxids eine geringere Dichte aufweisen als die  $\alpha$ -Phase [Pet1991; S 16], ist diese Reaktion in jedem Fall mit einer Volumenschwindung verbunden und tritt, je nach Phasenbestand, bei 1100°C - 1200°C ein [Pet1991; S. 44]. Da ungeformte, feuerfeste Werkstoffe aufgrund ihres grobkörnigen Aufbaus aber nur sehr geringe Schwindungen zulassen, steigt die Porosität der Matrix während der  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bildung sprunghaft an. Für ungeformte, feuerfeste Werkstoffe wirken sich somit die Hydrate und die nicht- $\alpha$ -Modifikationen des Aluminiumoxids negativ auf Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit aus.



Die Bildung von Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  setzt bei ca.  $800^\circ\text{C}$  ein. Es handelt sich um eine diffusionsgesteuerte Festphasenreaktion, weshalb es von der Feinheit der einzelnen Oxide und der Homogenität der Mischung abhängt, bei welcher Temperatur und nach welcher Zeit die Spinellbildung abgeschlossen ist [Hüt1957]. Bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Reinheit, etc.) ist die Zeit bis zum Erreichen des vollständigen Reaktionsumsatzes proportional zur Korngröße der Reaktionspartner [Wag1936]. Die Volumenzunahme bei der Spinellbildung beträgt 8,7 % [Rou1997; S. 412 ff.], aber das Wachsen von Pulverformlingen, in denen die Spinellbildung abläuft, wird zusätzlich durch den Reaktionsmechanismus erhöht. Nakagawa *et al.* [Nak1995] beschreiben, dass die  $\text{O}^{2-}$ -Anionen nicht diffundieren können, sondern ausschließlich die kleineren  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{Al}^{3+}$ -Kationen.

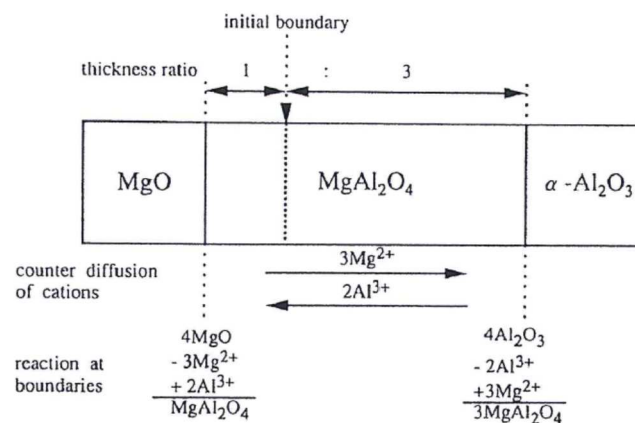


Abbildung 12: Zweiteilchenmodell der Spinellbildung und der einhergehende Volumeneffekt frei nach Nakagawa *et al.* [Nak1995]

Die Volumenänderung ist somit auf beiden Seiten der ursprünglichen Partikel unterschiedlich. Auf der Seite des  $\text{MgO}$ -Korns schwindet das Volumen, auf der Seite des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Korns wächst das Volumen des 2-Teilchenmodells (siehe Abbildung 12). Pulvermischungen aus feinem  $\text{MgO}$  und größerem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weisen das geringste Wachsen auf. Werden die Pulverkomponenten fein genug ( $10\text{ }\mu\text{m}$ ) gewählt, so wird das Wachsen von einer Sinterschwindung mehr als kompensiert.

In realen, feuerfesten Massen kann das durch die Spinellbildung bedingte Wachsen auch zu einer Aufweitung des Gefüges und einem Anstieg der Porosität führen. Massen, die *in situ* Spinell bilden, weisen daher geringere Festigkeitswerte auf, als solche, die vorgeformten Spinell enthalten [Sar2014b]. Dieser Effekt kann durch den Einsatz zusätzlicher Betonbestandteile, die eine Brennschwindung verursachen, kompensiert werden. Ein Übergangsaluminiumoxid ( $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ist hier besonders effizient [Bra2009]. Durch Verwendung

von Zementen mit geringerem Anteil an CaO fällt die Volumendehnung bedingt durch die  $CA_6$ -Bildung geringer aus, was den festigkeitsschädigenden Effekt der Spinellbildung reduziert [Bra2010c].

### 3.4.3. Einsatzeigenschaften von Feuerfestbetonen

Die Vielfalt der am Markt verfügbaren, feuerfesten Werkstoffe spricht dafür, dass es nicht den einen, idealen Feuerfestwerkstoff gibt. Die Anforderungen an die Eigenschaften dieser Materialien können je nach Industriesparte und Anwendung stark variieren. Im Kapitel Motivation (Kap 2.2.) wurde bereits dargelegt, dass das in dieser Arbeit thematisierte Phänomen, die Erhärtung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ -Mischungen, zur Verbesserung der Hochtemperatureigenschaften von reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ -Werkstoffen beiträgt. Daher gibt dieses Kapitel einen Überblick über das Anwendungsspektrum und die Anforderungen an die Eigenschaften dieser Werkstoffgruppe.

Die Stahlindustrie ist der größte Verbraucher von Feuerfestmaterial. Die Anforderungen an feuerfeste Materialien in verschiedenen Anwendungen innerhalb der Stahlindustrie wurden von Buhr [Buh1999] zusammengefasst.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ -Werkstoffe finden demnach breite Anwendung in der Zustellung von Stahlpfannen. Die Stahlpfanne ist (im Gegensatz zur Roheisenpfanne) bereits seit ca. drei Jahrzehnten nicht mehr ausschließlich das Transportgefäß, in dem der Stahl vom Konverter (bzw. Elektro-Lichtbogen-Ofen) zur Gießanlage befördert wird. Die stetig steigenden Anforderungen an die Reinheit von Stahl haben es notwendig gemacht, der primären Stahlerzeugung im Konverter diverse Behandlungsschritte nachzuschalten (siehe Abbildung 13). Diese unter dem Begriff Sekundärmetallurgie zusammengefassten Prozesse führen zu einer höheren Beanspruchung des Feuerfestmaterials, unter der nach heutigem Stand der Technik monolithische Zustellungen, die hauptsächlich aus Korund und Spinell bestehen, die höchsten Standzeiten erzielen.

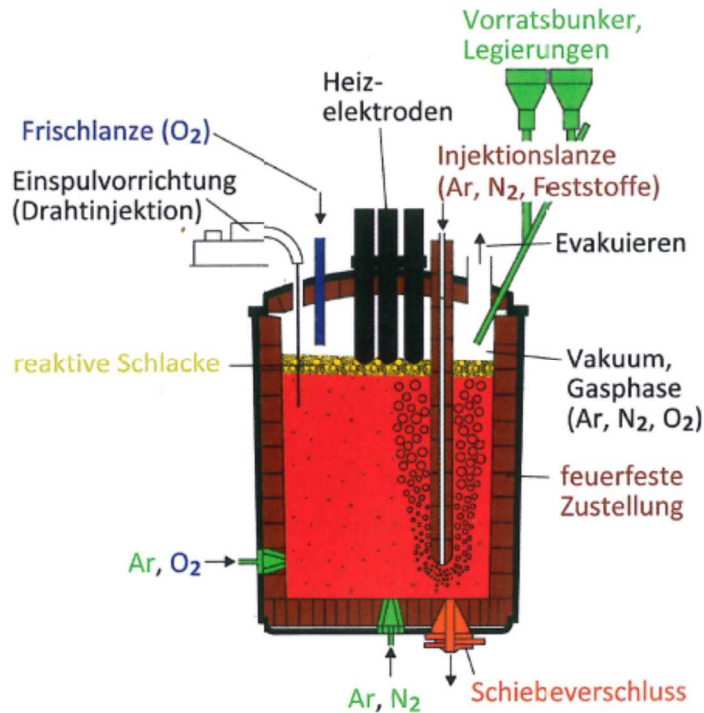


Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Stahlpfanne mit feuerfester Zustellung und Betonfertigteilen. Es sind die vielfältigen Möglichkeiten dargestellt, auf den metallurgischen Prozess einzuwirken [Pöt2015]

Im Jahr 1999 lässt sich  $\frac{1}{4}$  des gesamten Feuerfestverbrauches der Stahlindustrie auf Stahlpfannen zurückführen. Aufgrund der extrem hohen thermomechanischen Beanspruchung wurden Zustellungen auf Basis von Andalusit oder Bauxit vollständig verdrängt. Ebenso wie gemauerte Zustellungen auf Basis von MgO oder Dolomit. Allein Magnesiicarbonsteine werden noch heute für die Zustellung der Schlackenzone verwendet [Buh1999].

Die sekundärmetallurgischen Prozesse und die daraus resultierenden Anforderungen an das Feuerfestmaterial sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Tabelle 14 listet die werkstofftechnischen Freiheitsgrade bei der Entwicklung von Korundbetonen und deren Auswirkungen auf die Gebrauchseigenschaften derselben auf.

Bei der Beanspruchung von Feuerfestmaterial durch metallurgische Schlacke sind grundsätzlich 2 Verschleißmechanismen zu unterscheiden. Unter Korrosion versteht man die Auflösung von Feuerfestmaterial an der Grenzfläche zur Schlacke, während der Vorgang der Infiltration das Eindringen von Schmelze in das poröse Feuerfestmaterial beschreibt. Im zweiten Fall können Phasenumwandlungen im festen Feuerfestmaterial stattfinden. Das infiltrierte Feuerfestmaterial besitzt ggf. einen anderen Wärmeausdehnungskoeffizienten und kann somit beim Abkühlen bzw. Aufheizen eines Aggregates abplatzen. Weiterhin kann infiltrierte Feuerfestmaterial wiederum eine verringerte Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zum uninfiltrierten Material aufweisen [Dia2007].

Tabelle 13: Auswirkung der sekundärmetallurgischen Prozesse auf die Beanspruchung des Feuerfestmaterials und die daraus resultierenden Anforderungstrends an das Feuerfestmaterial nach Buhr [Buh 1999], sofern keine andere Quelle ausgewiesen wird

Metallurgischer Prozess	Beanspruchung	Trend der Anforderung an das Feuerfestmaterial
Desoxidation und Legierung	Reduktion	Thermodynamische Stabilität
Vakuumbehandlung, Entgasung	Reduktion, längere Verweildauer	Thermodynamische Stabilität, Korrosions und Erosionsstabilität
Intensivere Bewegung durch Gasspülung	Erosion	Hohe Erosionsbeständigkeit
Desulphurisierung mit basischer Schlacke	Korrosion, Infiltration	Hohe Schlackenbeständigkeit (Chemische Beständigkeit)
Elastische Deformation der Pfanne beim Transport	Biegebeanspruchung des Feuerfestmaterials	Hoher Bruchwiderstand [Rac2004]
Alle hiervor genannten Prozesse → längere Verweildauer in der Pfanne	s. u.	s. u.
Längere Verweildauer → höhere Eingießtemperatur	Hohe Temperatur, Thermoschock	Höhere Beständigkeit gegen alle vorgenannten Angriffsformen und höhere Thermoschockbeständigkeit [Rac2004]
Längere Verweildauer → nachheizen (elektrisch oder chemisch)	alle oben genannten Beanspruchungen mit längerer Beanspruchungszeit	Höhere Beständigkeit gegen alle vorgenannten Angriffsformen.
Vielzahl der gleichzeitigen Prozesse und Belastungen	Mehrere der o.g. Beanspruchungen gleichzeitig	Kompromissfindung bei Anforderungen, die im Konflikt miteinander stehen

Die Schlacke, eine oxidische Schmelze, die aufgrund ihrer niedrigeren Dichte auf der Stahlschmelze schwimmt, hat nicht nur die Funktion eine Schutzschicht auf der Stahlschmelze zu bilden, welche die Oxidation des Eisens verhindert. Sie erfüllt auch eine metallurgische Funktion, indem sie im Stahl gelöste Stoffe bindet und so zur Herstellung höherer Stahlqualitäten beiträgt. Um den hohen Schwefelgehalt des Roheisens zu reduzieren, werden CaO-haltige, basische Schlacken eingesetzt. Die chemische Basizität einer Schlacke ist proportional zu ihrer Reaktivität, sowohl im metallurgischen Sinne, also der Fähigkeit Sulfationen zu binden, als auch im korrosiven Sinne, also der Fähigkeit, das Feuerfestmaterial zu infiltrieren und zu korrodieren. Zur vereinfachten Darstellung der Basizität schlägt Pötschel [Pöt2015] die Berechnung einer Basizitätskennzahl B aus dem Verhältnis der Konzentrationen basischen Kalziumoxids zu saurer Kieselsäure nach Gleichung 20 vor. [Pöt2015]

$$B = \frac{c(\text{CaO})}{c(\text{SiO}_2)} \quad (\text{Gl. 20})$$

Tabelle 14: Freiheitsgrade im Werkstoffdesign feuerfester Korundbetone und ihre Auswirkungen auf die Gebrauchseigenschaften in Stahlpfannenzustellungen

Rohstoff	Funktion	Auswirkung	Quelle
Magnesium-aluminatspinell ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Spinell-Masse)	Bindet 2-wertige Kationen	Erhöhung der Schlackeninfiltrationsbeständigkeit	[Rac2004]
		Erhöhung der Hochtemperaturfestigkeit	[Sch2010]
Magnesiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO-Masse)	Bildet beim ersten Einsatz Magnesium-aluminatspinell	Reduzierung des spezifischen Materialpreises	[Sch2010]
		starke Erhöhung der Schlackeninfiltrationsbeständigkeit	[Sak2014]
		Reduzierung der Porosität durch Volumenzuwachs	[Bra2010a]
		Makroskopisches Wachsen des Betons	[Bra2010a]
		$\text{SiO}_2$ nötig damit Spinellbildung stattfindet	[Bra2010a]
		Erhöhung der Thermoschockbeständigkeit durch Mikrorisse	[Bra2010b]
Microsilica	Bildet (vorübergehende) Schmelzphase, ermöglicht Hochtemperaturkriechprozesse [Kri1994]	Beschleunigung der Spinellbildung	[Bra2010a]
		Verbesserung der Hochtemperaturthermoschockbeständigkeit	[Sch2010]
		Verbesserung der Hochtemperaturbruchzähigkeit	[Rac2004]
		Verschlechterung der Hochtemperaturfestigkeit	[Rac2004] [Kri1994] [Sch2010]
		Verschlechterung der Schlackenkorrosionsbeständigkeit	[Rac2004]
Kalzium-aluminatzement	Bindemittel, CaO-Träger	Beschleunigung der Spinellbildung	[Bra2010a]
		Verschlechterung der chemischen Beständigkeit	[Ber2009], [Dia2007]
		Verschlechterung der Hochtemperaturkriechbeständigkeit	[Kri1994]
Hydratisierbare Tonerde ( $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	Bindemittel, Schwindung bei der Umwandlung in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Keine Verschlechterung der chemischen Beständigkeit	[Ber2009], [Sch2010]
		Keine Verschlechterung der Hochtemperaturkriechbeständigkeit	[Kri1994]
		Festigkeitseinbruch und Anstieg der Porosität bei $\sim 1000^\circ\text{C}$	[Rac2005]
		Explosionsneigung beim ersten Aufheizen	[Car2004]
		Geringere Sinterfähigkeit	[Sch2010]

Mori *et al.* [Mor1988] charakterisierten den Effekt der Spinellzugabe auf die Schlackenbeständigkeit von Korundbeton und konnten zeigen, dass die Infiltrationsbeständigkeit ein Maximum aufweist, welches von ca. 10 - 30 % Spinellgehalt reicht. Die Korrosionsbeständigkeit hingegen war bei 0 % Spinell maximal und nahm mit steigendem Spinellgehalt stetig ab.

Diaz *et al.* [Dia2007] konnten in ihren Untersuchungen mit Hilfe von Tiegeltests nachweisen, dass steigender Spinellgehalt bis zu 20 % die Korrosionsbeständigkeit des Betons gegen Schlacken verschlechterte. Der positive Effekt des Spinells zeigte sich auch hier in der Infiltrationsbeständigkeit der Betone. Die Infiltration einer stark basischen Schlacke ( $B \approx 9$ ) nahm mit steigendem Spinellgehalt ab. Die Verbesserung der Infiltrationsbeständigkeit trat nicht ein, wenn der Spinellgehalt im Beton durch Dolomit eingebracht wurde und so gleichermaßen der CaO-Gehalt anstieg. Die Infiltrationsbeständigkeit der Betone gegen eine weniger stark basische Schlacke ( $B \approx 4,5$ ) war im untersuchten Bereich unabhängig vom Spinellgehalt.  $Al_2O_3$ -MgO-Massen erzielten eine geringere Porosität und somit eine höhere Infiltrationsbeständigkeit als  $Al_2O_3$ -Spinell-Massen.

Die Einlagerung von Fe und Mn-Ionen in den Spinellkristall wurde von Diaz *et al.* mittels EDX-Analyse an Spinellkristallen in der Korrosionsfront nachgewiesen.

Abbildung 14 zeigt einen Querschnitt durch die Zustellung der Schlackenzone einer Stahlpfanne mit Korund-Spinell-Beton. Es können drei Ebenen identifiziert werden (siehe Tabelle 15). Die Analyse der Zusammensetzung der Schichten mit fortschreitender Tiefe demonstriert, wie die Infiltrationshemmung von Korund-Spinell-Betonen funktioniert.

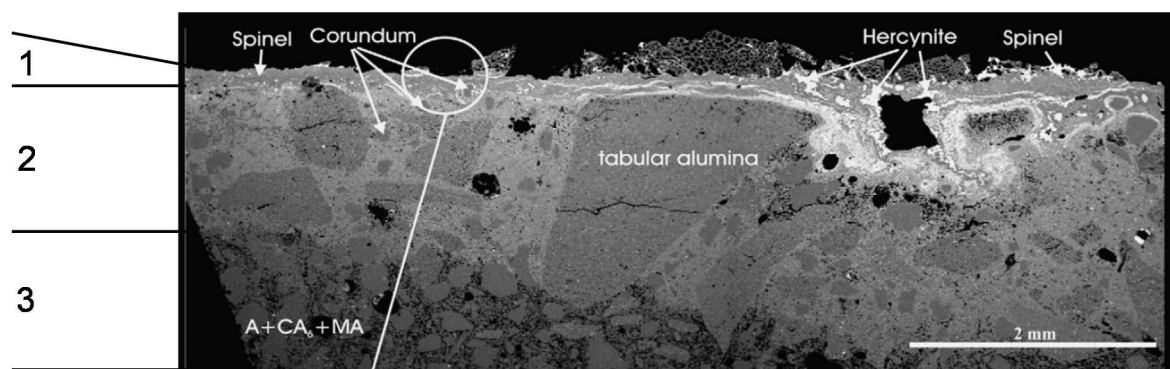


Abbildung 14: Querschnitt durch die Zustellung der Schlackenzone einer Stahlpfanne mit Korund-Spinell-Beton nach 76 Güssen nach Diaz *et al.* [Diaz2007]

- 1: Korrosionsfront
- 2: Infiltrationszone
- 3: intaktes Feuerfestmaterial

Tabelle 15: Zusammensetzung der verschiedenen Ebenen eines Korund-Spinell-Betons nach Schlackeninfiltration nach Diaz *et al.* [Diaz2007]

Ebene	Kristalline Phasen	Bemerkung	Volumenanteil der Schmelze	CaO in der Schmelze
1: Korrosionsfront	MA, CA <sub>6</sub> , FA (FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	dicht		
2: Infiltrationszone	A, MA, CA <sub>2</sub> A, MA, CA <sub>6</sub> A, MA, CA <sub>6</sub> , CAS <sub>2</sub> (Anorthit)	zunehmend ↓ porös	+++ ++ +	+++ ++ +
3: Intaktes Feuerfestmaterial	A, MA, CA <sub>6</sub>	porös	-	

Die Schlackenbestandteile FeO und MnO werden bereits in der ersten Ebene in die Spinellkörner integriert, bzw. scheiden als Korrosionsprodukte aus. Auf dem weiteren Infiltrationspfad in das Feuerfestmaterial hinein verarmt die Schlacke mehr und mehr an CaO. Die Restschmelze erstarrt nur 1-2 mm unterhalb der Korrosionsfront in Form von Anorthit. Die geringe Tiefe der Infiltrationszone rührt u. a. daher, dass die Schmelze aufgrund der diversen Reaktionen mit dem Feuerfestmaterial einen Viskositätsanstieg erfährt, der eine Infiltration erschwert.

Kobayashi *et al.* [Kob1997] untersuchten denselben Zusammenhang bei deutlich höheren Spinellgehalten und mit einer weniger stark basischen Schlacke ( $B = 3$ ). Sie zeigten, dass die Infiltrationsbeständigkeit einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Masse, die *in situ* Spinell bildet, bei Spinellgehalten von 18 % - 35 % am höchsten ist und bei höheren Gehalten bis 53 % deutlich abnimmt. Sowohl Korrosionsbeständigkeit, als auch Infiltrationsbeständigkeit waren bei gleichem Spinellgehalt signifikant besser, als bei einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spinell-Masse, die mit synthetischem, vorgeformtem Spinell hergestellt wurde.

Die Diagramme 30 bis 35 illustrieren die Zusammenhänge der drei vorgenannten Autoren. Daraus geht hervor, dass es immer einen optimalen Spinellgehalt mit maximaler Infiltrationsbeständigkeit gibt, unabhängig davon, ob synthetischer Spinell verwendet wird oder ob sich der Spinell *in situ* beim ersten Brand oder im Feuerfesteinsatz bildet. Die Infiltrationsratenkurve verläuft bei weniger basischer Schlacke ( $3 < B < 4,5$ ) flacher als bei stark basischer Schlacke ( $B \approx 9$ ).



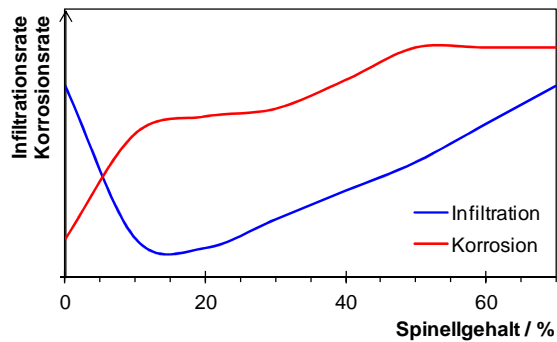


Diagramm 30: Schematische Darstellung der Infiltrations- und Korrosionsrate von basischer Schlacke in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Spinell-Beton in Abhängigkeit des Spinellgehaltes nach Mori *et al.* [Mor1988]

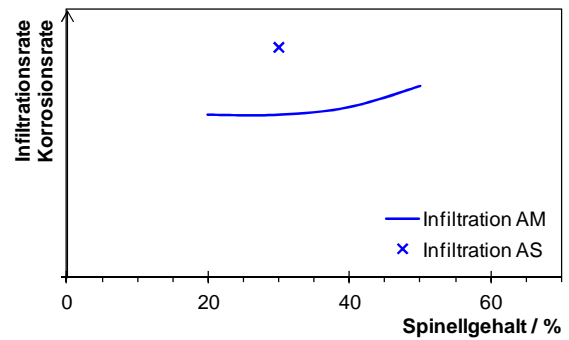


Diagramm 31: Schematische Darstellung der Infiltrationsrate von basischer Schlacke ( $B = 3$ ) in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO-Beton (AM) in Abhängigkeit des Spinellgehaltes und in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Spinell-Beton (AS) nach Brand bei  $1650^\circ\text{C}$  nach Kobayashi *et al.* [Kob1997]

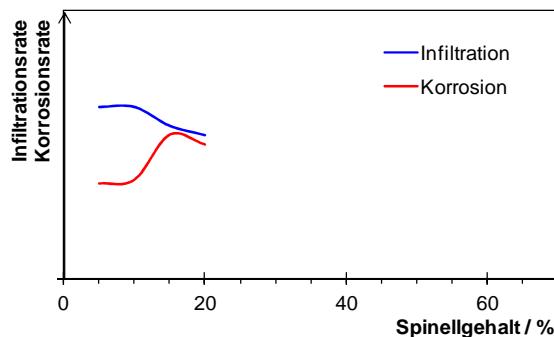


Diagramm 32: Schematische Darstellung der Infiltrations- und Korrosionsrate von basischer Schlacke ( $B \approx 4,5$ ) in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Spinell-Beton in Abhängigkeit des Spinellgehaltes nach Brand bei  $1650^\circ\text{C}$  nach Diaz *et al.* [Dia2007]

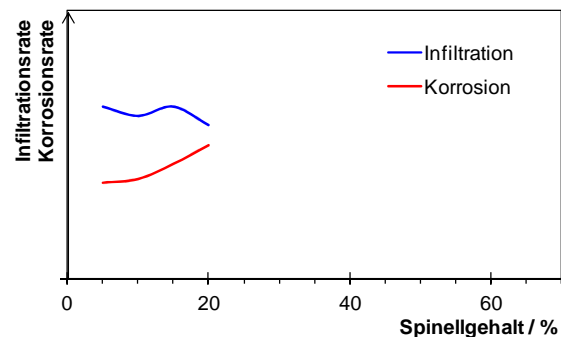


Diagramm 33: Schematische Darstellung der Infiltrations- und Korrosionsrate von basischer Schlacke ( $B \approx 4,5$ ) in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO-Beton in Abhängigkeit des Spinellgehaltes nach Brand bei  $1650^\circ\text{C}$  nach Diaz *et al.* [Dia2007]

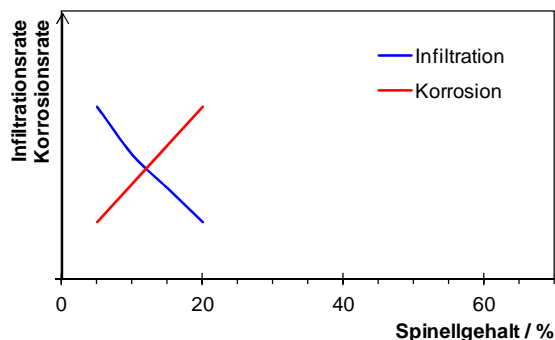


Diagramm 34: Schematische Darstellung der Infiltrations- und Korrosionsrate von basischer Schlacke ( $B \approx 9$ ) in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Spinell-Beton in Abhängigkeit des Spinellgehaltes nach Brand bei  $1650^\circ\text{C}$  nach Diaz *et al.* [Dia2007]

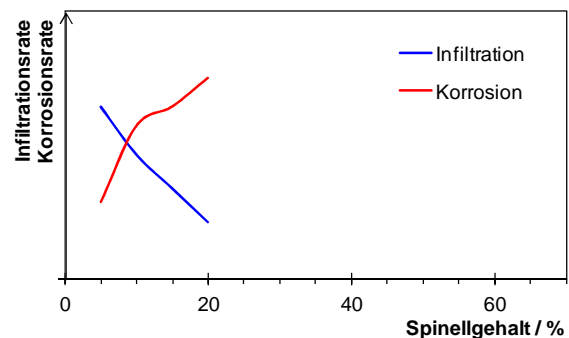


Diagramm 35: Schematische Darstellung der Infiltrations- und Korrosionsrate von basischer Schlacke ( $B \approx 9$ ) in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO-Beton in Abhängigkeit des Spinellgehaltes nach Brand bei  $1650^\circ\text{C}$  nach Diaz *et al.* [Dia2007]

## **4. Eigene Untersuchungen, Ergebnisse und Diskussion**

### **4.1. Anwendungstechnische Untersuchungen**

In den folgenden drei Kapiteln wird die Untersuchung des Bindersystems, bestehend aus  $\alpha$ -Aluminiumoxid und Magnesiumoxid, in praxisnahen Betonversätzen dargestellt. Die Art und Anzahl der Reaktionsprodukte waren zu Beginn der Untersuchungen noch nicht bekannt und die Konzentration der Reaktionsprodukte im abgebundenen Bindemittelsystem lag unterhalb der Nachweisgrenze für TGA und XRD. In den anwendungstechnischen Untersuchungen steht die Bestimmung von Konsistenz, Abbindezeit und Festigkeit im Vordergrund, mit dem Ziel das Bindemittelsystem so zu variieren, dass die Reaktionsausbeute der Abbindereaktion und somit die Festigkeit auf ein Maximum steigen. Proben mit maximaler Festigkeit wiederum versprechen den größten Erfolg bei der analytischen Bestimmung festigkeitsrelevanter Reaktionsprodukte. In Teil 4.1.1. wird die feinste Aluminiumoxidkomponente des Betons, in Teil 4.1.2. das Magnesiumoxid variiert. In Teil 4.1.3. wird der Einfluss von Betonverflüssigern untersucht. Zum Einsatz kommen ausschließlich industriell hergestellte Aluminiumoxide, kommerziell verfügbare Magnesiumoxide und Verflüssiger. Dabei werden die Komponenten des Bindersystems mit dem primären Ziel der Festigkeitsmaximierung variiert. Begleitend werden XRD und TGA-Untersuchungen durchgeführt, um die Festigkeiten zu interpretieren.

Die Untersuchungen, welche in den Kapiteln 4.1.1. und 4.1.2. dargestellt sind, liefern erste Erkenntnisse darüber, wie das alternative Bindersystem zusammengesetzt sein muss, um gute Betoneigenschaften zu erreichen. Durch die Interpretation der Ergebnisse der beiden besagten Kapitel können erste wissenschaftliche Erklärungsansätze zum Abbindemechanismus des alternativen Bindersystems erarbeitet werden, die sich aber in den Kapiteln 4.2.1. und 4.2.2. (Modelluntersuchungen) wiederholen und dann sehr viel aussagekräftiger sind. Auf den folgenden Seiten findet sich lediglich die kurze Zusammenfassung dieser Kapitel. Details sind in den Anhängen 6.3. und 6.4. zu finden.

#### **4.1.1. Anwendungstechnische Untersuchungen zum Einfluss der $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Reaktivität auf das Phänomen „Abbinden und Erhärten“**

##### Ziel

Diese Versuchsreihe dient dem Zweck den Einfluss der Reaktivität des Aluminiumoxides auf das Abbinden und Erhärten des alternativen Bindersystems zu untersuchen. Da eine Reaktionsbeteiligung für die feinste und somit reaktivste Aluminiumoxidkomponente des Betons am wahrscheinlichsten ist, wird davon ausgegangen, dass es ausreichend ist, allein diese zu variieren. Desweiteren unterliegt die Versuchsreihe der Annahme, dass eine Reaktionsbeteiligung des Aluminiumoxides als nachgewiesen gilt, wenn Änderungen in der Reaktivität der feinsten Aluminiumoxidkomponente Auswirkungen auf das Abbinden und die Erhärtung eines Betons haben. Forschungsgegenstand dieser Arbeit ist allein die Reaktionsbeteiligung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ein  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sowie zwei unterschiedlich feine Hydrargillite werden in die Untersuchungen mit einbezogen, um einen Vergleich zu dem bereits beschriebenen Stand der Technik zu ermöglichen. Zusätzlich werden zwei Böhmite unterschiedlicher Feinheit getestet.

Die ausführlichen Ergebnisse sind in Anhang 6.3. dargestellt.

##### Zusammenfassung

Die Untersuchungen zeigen, dass durch die Wahl unterschiedlich reaktiver  $\alpha$ -Aluminiumoxide die Konzentration der bei der Abbindung entstehenden Hydratphase(n) nicht beeinflusst werden kann. Dies wird als Hinweis darauf gewertet, dass bereits das unreaktivste Aluminiumoxid, das verwendet wurde, ausreichend reaktiv ist, um zusammen mit dem MgO eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -enthaltende Hydratphase zu bilden. Glühverlustmessungen liefern einen vielversprechenden Hinweis dafür, dass nicht ausschließlich Brucit als Hydratationsprodukt vorliegen kann. XRD-Untersuchungen können dies aber nicht belegen. Eine Festigkeitsoptimierung gelang allein über eine Verbesserung der Packungsdichte. Einen weiteren Festigkeitsbeitrag kann die Hydratisierbarkeit von  $\gamma$ -Tonerde liefern, dies ist jedoch weder neu, noch Ziel dieser Arbeit.

#### **4.1.2. Anwendungstechnische Untersuchungen zum Einfluss der MgO-Reaktivität und Zugabemenge auf das Phänomen „Abbinden und Erhärten“**

##### Ziel

Diese Versuchsreihe soll den Einfluss des Magnesiumoxides auf das Abbinden und Erhärten des alternativen Bindersystems beleuchten. Dazu werden drei Magnesiumoxide mit unterschiedlich hoher Reaktivität verwendet. Die spezifische Oberfläche der ausgewählten, kommerziellen Magnesiumoxide liegt bei ca. 1 m<sup>2</sup>/g, ca. 15 m<sup>2</sup>/g und ca. 50 m<sup>2</sup>/g. Zudem wird die Reaktivität einiger Magnesiumoxide durch Nachbehandlungsschritte wie Tempern und Nachmahlen beeinflusst. Neben der Reaktivität wurde auch die Zugabemenge des Magnesiumoxides variiert. So soll ein Bindersystem mit maximaler Festigkeit resultieren, welches wiederum die Chance für den analytischen Nachweis der Reaktionsprodukte erhöhen soll. Die genauere Kenntnis der Einflussfaktoren soll erste Hinweise zum Verständnis der Abbindereaktion liefern.

Die ausführlichen Ergebnisse sind in Anhang 6.4. dargestellt.

##### Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass sich die Festigkeit proportional und die Abbindezeit umgekehrt proportional zum MgO-Gehalt des Betons verhält. Abhängig von Reaktivität, Kornmorphologie und OH-Ionenbelegung der Oberfläche des Magnesiumoxides ist aber die bei kürzester Abbindezeit erreichbare Festigkeit stark unterschiedlich. Ein Magnesiumoxid, welches nach dieser Betrachtung zu einer möglichst hohen Festigkeit führt, hat tendenziell folgende Eigenschaften:

- Möglichst geringe Belegung der Oberfläche mit OH-Ionen
- Die Oberfläche wurde nicht durch Mahlung aktiviert
- Die spezifische Oberfläche ist möglichst niedrig

Die letztgenannte Eigenschaft ist nicht durch den Reaktionsmechanismus begründbar, sondern durch die Verarbeitungskonsistenz des Betons. An Proben mit maximaler Festigkeit kann entweder ein hydrotalcitartiges LDH oder Brucit als Hydratationsprodukt nachgewiesen werden, wobei das Magnesiumoxid, das bei höchster Konzentration Brucitbildung begünstigt,

bei geringerer Konzentration ebenfalls zur LDH-Bildung führt. Das Vorhandensein von LDH in den abgebundenen Binderleimen beweist, dass die verwendeten  $\alpha$ -Aluminiumoxide unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen in begrenztem Umfang an einer Hydratationsreaktion teilnehmen können. Es existiert ein kritisches Verhältnis von Magnesiumoxid zu Aluminiumoxid. Dieses darf nicht überschritten werden, um LDH zu erzeugen. Es muss überschritten werden, um Brucit zu begünstigen.

### **4.1.3. Anwendungstechnische Untersuchungen zum Einfluss einiger Verflüssiger auf das Phänomen „Abbinden und Erhärten“**

#### Ziel

Betonfließmittel sind oberflächenaktive Substanzen. Dass Verflüssigungsadditive einen signifikanten Einfluss auf das Abbinden und Erhärten CAC-gebundener Betone haben, ist bereits bekannt (vgl. Kap. 3.1.1.). Ziel dieser Versuchsreihe ist die Ermittlung des Einflusses einiger ausgewählter Verflüssiger auf das Abbinden und Erhärten des alternativen Bindersystems. Dazu werden Trinatriumzitat (TNC), Zitronensäure (ZS) und Polyacrylsäureester (PAE) mit drei verschiedenen Molmassen in unterschiedlichen Konzentrationen dem Testbeton zugesetzt. Für TNC und ZS ist geringe sterische Verflüssigungswirkung kombiniert mit einem elektrostatischen Anteil anzunehmen, wobei TNC basisch, ZS sauer reagiert. Für PAE kann aufgrund der Molekülgröße eine stärkere sterische Verflüssigungswirkung mit einem vernachlässigbar kleinen elektrostatischen Anteil angenommen werden. Es soll ermittelt werden, welchen Einfluss die Verflüssigungsmechanismen auf die Abbindegeschwindigkeit und Festigkeit des Testbetons haben, da deren Wirkungsweisen bislang nur für CAC-gebundene Systeme beschreiben sind. Auch die Auswirkung der Verflüssiger auf die Art und Menge der Hydratationsprodukte ist Gegenstand der Untersuchung. Darüber hinaus soll diese Versuchsreihe die Festigkeit des abgebundenen Testbetons weiter maximieren, um weitere Hinweise auf den Reaktionsmechanismus zu erhalten und nicht zuletzt um die wirtschaftliche Nutzbarkeit des Bindersystems zu verbessern.

#### Durchführung

Für den Testbeton wurde der gleiche Körnungsaufbau wie in den beiden vorangegangenen Kapiteln verwendet (siehe Tabelle 17). Als Magnesiumoxidkomponente wurde  $\text{MgO}_{\text{caust}}$  (siehe Tabelle 51 in Anhang 6.2.) verwendet. Der MgO-Gehalt des Testbetons lag zwischen 0,075 % und 1,25 %, wobei nicht alle Ansätze zu verarbeitbaren Massen führten. Um die Summe aller Feststoffkomponenten, die Verflüssiger nicht mit inbegriffen, bei 100 % zu halten, wurde der MgO-Gehalt vom Gehalt der kazinierten Tonerde KTE 3  $\mu\text{m}$  abgezogen. Als Verflüssiger wurden Trinatriumzitat (TNC), Zitronensäure (ZS, beide technisch rein,

VWR International GmbH, Darmstadt) und die drei kommerziellen Betonverflüssiger Viscocrete 111 P, Viscocrete 120 P und Viscocrete 225 P (Sika Deutschland GmbH, Stuttgart) verwendet. Bei den drei Produkten der Marke Viscocrete handelt es sich um Polyacrylsäureester (PAE), die sich hauptsächlich in Dichte und Länge ihrer Seitenketten unterscheiden.

Tabelle 16: Qualitative Beschreibung der Eigenschaften der Polyacrylsäureester (Herstellerangaben)

<b><u>Kurz- bezeichnung</u></b>	<b><u>Hersteller- bezeichnung</u></b>	<b><u>Seitenketten- länge</u></b>	<b><u>Seitenketten- dichte</u></b>	<b><u>Dichte freier Acrylatgruppen</u></b>
PAE 1	Viscocrete 111 P	kurz	hoch	niedrig
PAE 2	Viscocrete 120 P	mittel	mittel	mittel
PAE 3	Viscocrete 225 P	lang	niedrig	hoch

Tabelle 16 stellt die Unterscheidungsmerkmale der PAEs dar. Die verwendeten Mengen an PAE richteten sich nur im ersten Schritt nach den Herstellerangaben, da diese für CAC-gebundene Betone ausgelegt sind. Die tatsächlich realisierten Verflüssigergehalte lagen zwischen 0,0075 % und 0,75 %.

Tabelle 17: Rezeptur des Testbetons und des als Binderleim definierten Feinanteiles

	<b><u>Versatz Frischbeton</u></b>	<b><u>Versatz Binderleim</u></b>
<b><u>Rohstoffe</u></b>	<b><u>Gehalt / %</u></b>	<b><u>Gehalt / %</u></b>
SK 1-3 mm	41,3	
SK 0,5-1 mm	8,4	
SK 0-0,5 mm	15,8	
SK < 45 µm	9,5	
KTE 3 µm	22,5 – x	90 – 4 x
RTE 3	2,5	10,0
MgO	x	4 x
<i>Summe Feststoff</i>	100,0	100,0
	<b><u>Gehalt / g/ 100 g FS</u></b>	<b><u>Gehalt / g/ 100 g FS</u></b>
Verflüssiger (gelöst)	y	4 y
	<b><u>Gehalt / ml/ 100 g FS</u></b>	<b><u>Gehalt / ml/ 100 g FS</u></b>
Anmachlösung	5,9	18,5

Im Unterschied zu der Vorgehensweise, welche in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wird, wurden die Verflüssiger diesmal im Anmachwasser aufgelöst, bevor dies dem Beton zugegeben wurde. Das Volumen an Anmachlösung konnte so mit 5,9 ml/100g Feststoff konstant gehalten werden. Sowohl die Verflüssigergehalte als auch die MgO-Gehalte der Betone wurden in den Versuchsreihen so lange systematisch erhöht, bis die Verarbeitbarkeit nicht mehr gegeben war. Das lag entweder daran, dass der Beton mit den 5,9 ml/100g Anmachlösung nicht mehr fließfähig wurde, oder an der Verkürzung der Bearbeitungszeit, sodass keine Prüfkörper mehr hergestellt werden konnten. Alle Frischbetone und Binderleime wurden, wie in Anhang 6.3. beschrieben hergestellt und charakterisiert.

## Ergebnisse

Zusätzlich zu den fünf untersuchten Verflüssigern gibt es in dieser Versuchsreihe zwei Variablen, nämlich sowohl den MgO-Gehalt, als auch den Verflüssigergehalt des Testbetons. Daher sind im Anhang 6.5. alle gemessenen Parameter einmal in Abhängigkeit des MgO-Gehaltes und zusätzlich in Abhängigkeit des Verflüssigergehaltes aufgetragen. Der folgende Diskussionsteil enthält die relevanten Diagramme.

## Einfluss von Trinatriumzitat

Der bereits zu Beginn von Kapitel 4.1.2. angesprochene, abbindeverzögernde Effekt von TNC kann eindeutig nachgewiesen werden. Allerdings existiert er nur im niedrigen Konzentrationsbereich. Bei Erhöhung des TNC-Gehaltes von 0,0075 % auf 0,025 % tritt, unabhängig davon wie viel MgO der Beton enthält, eine deutliche Verlängerung der Abbindung auf, wie der parallel nach oben verschobene Kurvenverlauf in Diagramm 36 zeigt. Eine weitere Erhöhung des TNC-Gehaltes bringt keine weitere Veränderung der Abbindezeiten. Der aus Kapitel 4.1.2. bekannte Zusammenhang zwischen dem MgO-Gehalt des Betons und seiner Abbindezeit wird durch Variation des TNC-Gehaltes zwar parallel verschoben, aber in seiner grundsätzlichen Erscheinungsform nicht verändert. Die Festigkeit des abgebundenen Betons verhält sich proportional zum MgO-Gehalt bis ein kritischer MgO-Gehalt erreicht wird, oberhalb dessen keine Festigkeitssteigerung mehr erfolgt. Die Lage dieses kritischen MgO-Gehaltes hängt vom TNC-Gehalt des Betons ab. Das bedeutet: Je höher der TNC-Gehalt des Betons, desto länger ist der Bereich der proportional zum MgO-Gehalt ansteigenden Festigkeit. Aber auch diese festigkeitssteigernde Wirkung des TNC



scheint bei 0,075 % ihr Maximum zu haben, da eine weitere Erhöhung des TNC-Gehaltes des Betons keine Festigkeitssteigerung mehr bringt (siehe Diagramm 38). Das Ausbreitmaß der Frischbetone ist bei einem TNC-Gehalt von 0,025 % maximal und verschlechtert sich bei höheren TNC-Gehalten wieder. Ein Zusammenhang zwischen dem MgO-Gehalt der Betone und ihrer Fließfähigkeit lässt sich zwar erkennen, allerdings lässt sich dieser auf die abbindebeschleunigende Wirkung von MgO zurückführen. Exakt die drei Massen, die eine Abbindezeit von weniger als 5 h aufweisen, zeigen im Frischzustand bereits unterdurchschnittliche Fließfähigkeit. Auf die Hydratentstehung hat der MgO-Gehalt einen annähernd linearen Einfluss. Zudem ist der Einfluss des MgO-Gehaltes auf die Menge der entstandenen Hydrate wesentlich größer als der des TNC-Gehaltes. Dennoch ist bei den Kurven mit konstantem MgO-Gehalt zu erkennen, dass auch hier ein Maximum durchlaufen wird. Die durch LDH verursachte TGA-Stufe 25°C - 190°C (siehe Diagramm 37) zeigt hierbei eine signifikant stärkere Abhängigkeit vom TNC-Gehalt des Binders, als die TGA-Stufe 190°C - 550°C (siehe Diagramm 39), welche sowohl von LDH als auch von Brucit verursacht werden kann. Dies lässt die Annahme zu, dass ausschließlich die LDH-Bildung durch die Anwesenheit von TNC beeinflusst wird, die Brucitbildung aber nicht.

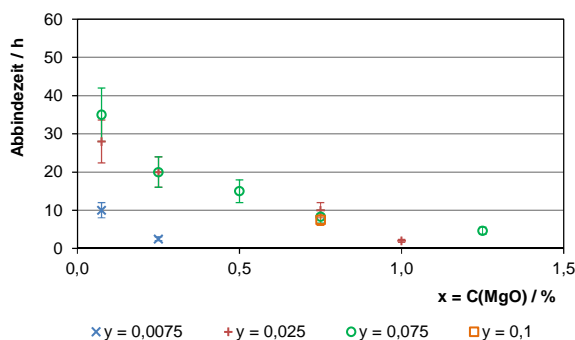


Diagramm 36: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Abbindezeit des Testbetons bei unterschiedlichen TNC-Gehalten (y)

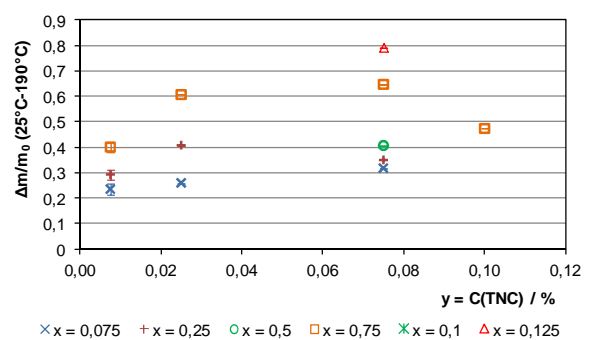


Diagramm 37: Einfluss des TNC-Gehaltes (y) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 190°C bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

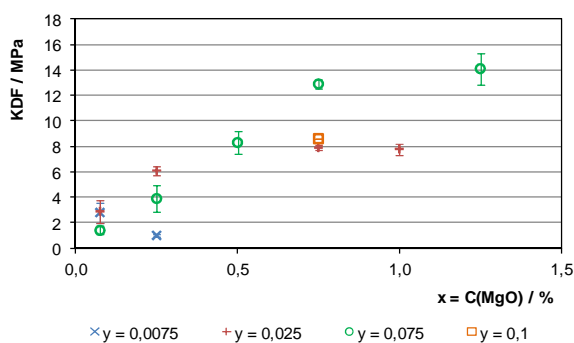


Diagramm 38: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die KDF des Testbetons bei unterschiedlichen TNC-Gehalten (y)

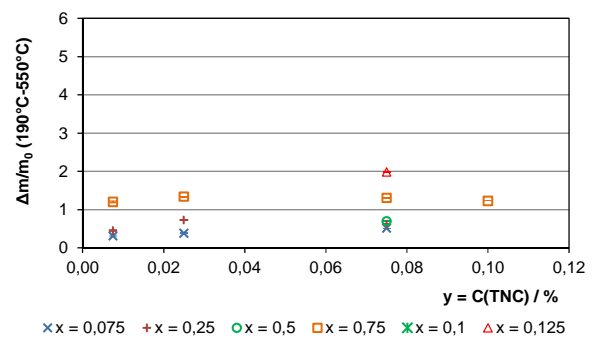


Diagramm 39: Einfluss des TNC-Gehaltes (y) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 190°C - 550°C bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

Diagramm 40 zeigt eine Überlagerung der Röntgendiffraktogramme der abgebundenen Binderleime mit konstantem TNC-Gehalt ( $y = 0,75$ ). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ausprägung des LDH-Reflexes bei  $2\Theta = 11,66^\circ$  stetig zunimmt. Bei Überlagerung der Röntgendiffraktogramme der abgebundenen Binderleime mit konstantem MgO-Gehalt ( $x = 0,75$ ) hingegen ist ein Durchschreiten eines LDH-Maximums bei  $y = 0,075$  zu erkennen (siehe Diagramm 41). In beiden Fällen korrelieren die XRD-Daten sehr gut mit den TGA-Daten.

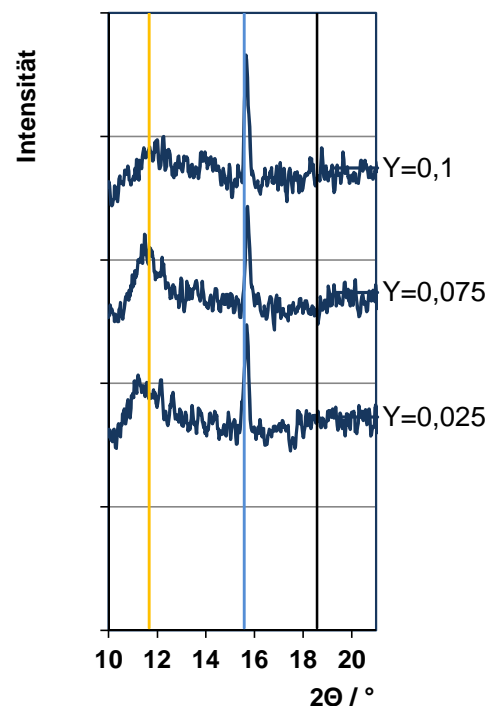
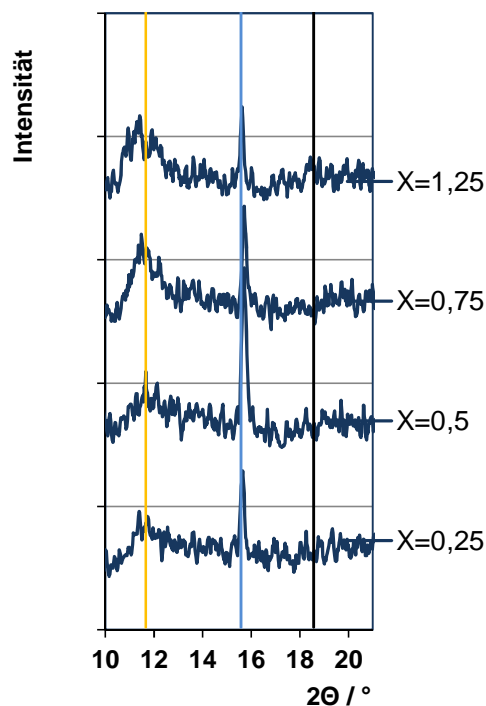


Diagramm 40: Röntgendiffraktogramme der abgebundenen Binderleime mit konstantem TNC-Gehalt ( $y = 0,75$ ) und variablem MgO-Gehalt ( $x$ )

Diagramm 41: Röntgendiffraktogramme der abgebundenen Binderleime mit konstantem MgO-Gehalt ( $x = 0,75$ ) und variablem TNC-Gehalt ( $y$ )

| Hydrotalcit ( $2\Theta = 11,66^\circ$ )

| Brucit ( $2\Theta = 18,57^\circ$ )

|  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $2\Theta = 15,6^\circ$ )

### Einfluss von Zitronensäure

Der Einfluss von Zitronensäure auf das Bindersystem ist gleichermaßen geartet wie der von TNC. Die abbindeverzögernde Wirkung von ZS ist nur bis zu einer gewissen, kritischen Verflüssigerkonzentration vorhanden, eine weitere Erhöhung bringt keine weitere Abbindeverzögerung mehr (siehe Diagramm 42). Der auffälligste Unterschied zwischen TNC und ZS ist die weniger effiziente Abbindeverzögerung der Zitronensäure. Bei MgO-Gehalten ab 0,25 % ist es durch Zugabe von ZS nicht mehr möglich die Abbindezeit auf über fünf Stunden zu verzögern. Ausschließlich die Betone mit einem MgO-Gehalt von  $\leq 0,25$  %

erreichten eine akzeptable Verarbeitbarkeit mit einem Ausbreitmaß über 100 % (siehe Diagramm 43). Bezüglich der Hydratbildung lässt sich mit den vorliegenden Daten nicht klären, ob ZS in der richtigen Konzentration die Bildung von LDH ähnlich begünstigt wie TNC. Da aber durchweg geringere MgO-Gehalte realisiert werden können, ist auch die Hydratausbeute entsprechend schlechter.

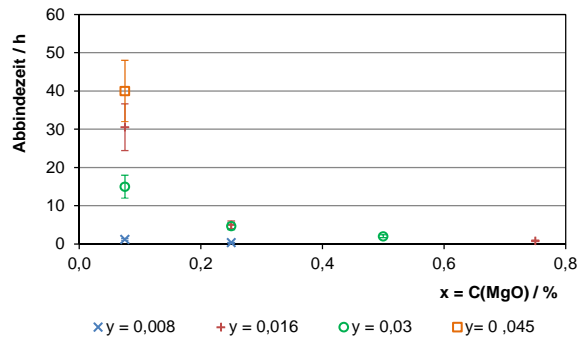


Diagramm 42: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Abbindezeit des Testbetons bei unterschiedlichen ZS-Gehalten (y)

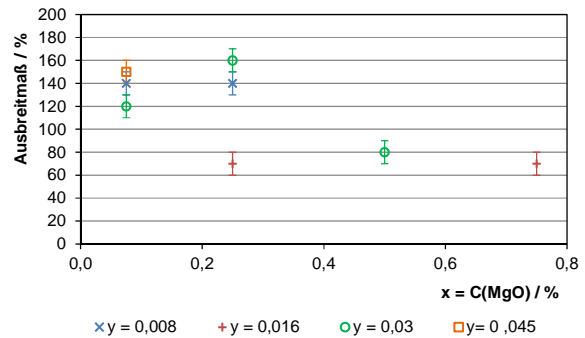


Diagramm 43: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf das Ausbreitmaß des Testbetons bei unterschiedlichen ZS-Gehalten (y)

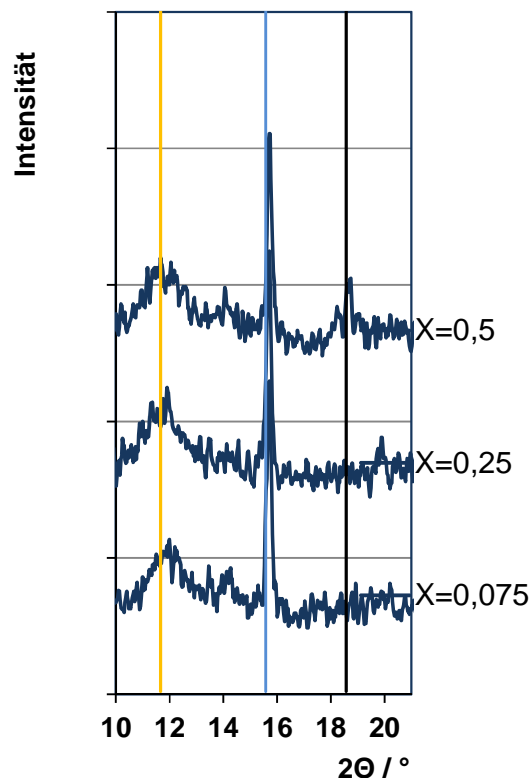


Diagramm 44: Röntgendiffraktogramme der abgebundenen Binderleime mit konstantem ZS-Gehalt (y = 0,03) und variablem MgO-Gehalt (x)

| Hydrotalcit ( $2\theta = 11,66^\circ$ )

| Brucit ( $2\theta = 18,57^\circ$ )

|  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $2\theta = 15,6^\circ$ )

Diagramm 44 zeigt eine Überlagerung der Röntgendiffraktogramme der abgebundenen Binderleime mit konstantem ZS-Gehalt ( $y = 0,03$ ). Das Vorhandensein von LDH als Hydratationsprodukt wird eindeutig belegt. Auch ist zu erkennen, dass ab einem kritischen MgO-Gehalt von 0,5 % der LDH-Reflex zurückgeht und stattdessen Brucit als Hydratationsprodukt nachweisbar wird.

### Einfluss von PAE 1

Die Testbetone zeigen bei konstantem Gehalt an PAE 1 mit zunehmendem MgO-Gehalt eine Steigerung der Festigkeit und eine Verkürzung der Abbindezeit. Bei konstantem MgO-Gehalt ist zu erkennen, dass PAE 1 bei einer Konzentration von ca. 0,2 % - 0,25 % die maximale Abbindeverzögerung lieferte (siehe Diagramm 45). Allerdings ist der Zusammenhang zwischen dem Verflüssigergehalt und der Abbindezeit auffällig unstetig. Bemerkenswert ist, dass sich die Fließfähigkeit des Testbetons bei konstantem Gehalt an PAE 1 und steigendem MgO-Gehalt verbessert (siehe Diagramm 46). Ein signifikantes Abfallen des Ausbreitmaßes ist selbst bei 3,75 % MgO nicht zu erkennen. Nur beim höchsten Gehalt an PAE 1 ist ein linearer Zusammenhang zwischen dem MgO-Gehalt und dem Hydratgehalt deutlich zu erkennen.

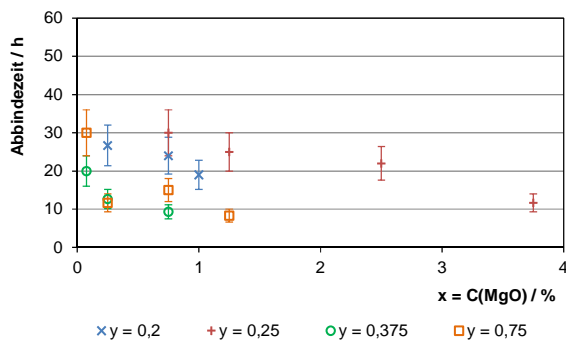


Diagramm 45: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Abbindezeit des Testbetons bei unterschiedlichen PAE 1-Gehalten (y)

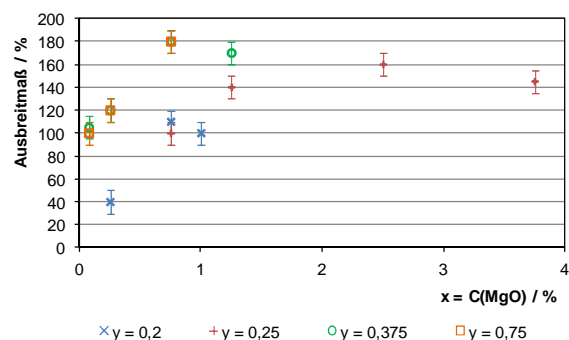


Diagramm 46: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf das Ausbreitmaß des Testbetons bei unterschiedlichen PAE 1-Gehalten (y)

Die XRD-Analyse (siehe Diagramme 47 und 48) zeigt, dass sich die starke Abbindeverzögerung bei einem PAE 1-Gehalt von 0,25 % und die daraus resultierenden signifikant höheren MgO-Gehalte, die realisiert werden konnten, auch auf die Hydratationsprodukte auswirken. So war die höchste LDH-Ausbeute bei einem MgO-Gehalt von 0,75 % festzustellen. Bei einer Erhöhung des MgO-Gehaltes ging der LDH-Reflex wieder zurück und stattdessen wurde Brucit als Hydratationsprodukt erkennbar. Bei einem PAE 1-

Gehalt von 0,75 %, bei dem wiederum keine atypisch starke Abbindeverzögerung auftrat, illustriert die XRD-Analyse, dass der LDH-Gehalt bis zum höchsten MgO-Gehalt von 1,25 % kontinuierlich ansteigt. Hinzu kommt eine leichte Verschiebung des LDH-Peaks zu kleineren Winkeln bei höherem MgO-Gehalt. Dieser Effekt wird in Kap. 4.2.2. ausführlicher untersucht und diskutiert. Des Weiteren ist zu erkennen, dass bei dem höchsten MgO-Gehalt neben LDH auch Brucit als Hydratationsprodukt nachgewiesen wurde.

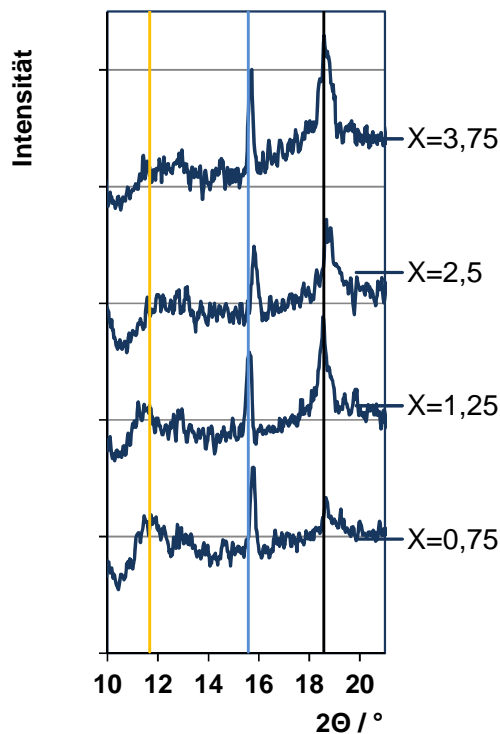


Diagramm 47: Röntgendiffraktogramme der abgebundenen Binderleime mit konstantem PAE 1-Gehalt ( $y = 0,25$ ) und variablem MgO-Gehalt ( $x$ )

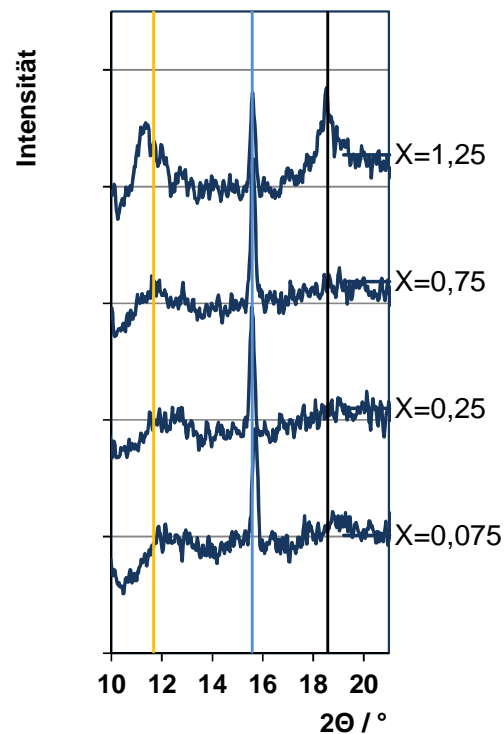


Diagramm 48: Röntgendiffraktogramme der abgebundenen Binderleime mit konstantem PAE 1-Gehalt ( $y = 0,75$ ) und variablem MgO-Gehalt ( $x$ )

| Hydrotalcit ( $2\theta = 11,66^\circ$ )

| Brucit ( $2\theta = 18,57^\circ$ )

|  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 15,6^\circ$ )

## Einfluss von PAE 2

Auch bei Verwendung von PAE 2 existiert der bekannte Zusammenhang zwischen MgO-Gehalt und Abbindezeit des Betons. Bei dem höchsten Verflüssigergehalt liegen die Abbindezeiten der Binderleime bei ca. zwei Tagen. Da bei derart langer Abbindezeit bereits Trocknungseffekte einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis des Vicat-Tests haben, können die Werte für die Abbindezeit nicht genauer interpretiert werden (siehe Diagramm 49). Der Zusammenhang zwischen dem MgO-Gehalt und der Festigkeit des Betons ist bei allen Verflüssigergehalten annähernd linear, ein signifikanter Einfluss der Verflüssigerkonzentration auf die Festigkeit ist nicht zu erkennen. Die Fließfähigkeit des

Betons verbessert sich sowohl mit steigendem MgO-Gehalt als auch mit steigendem Verflüssigergehalt. Ein signifikanter Einfluss von PAE 2 auf die Betonrohddichte ist nicht zu erkennen.

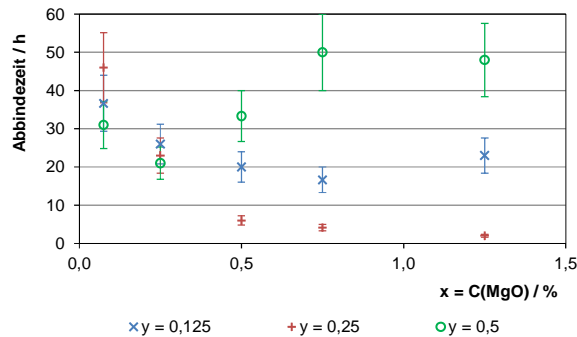


Diagramm 49: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Abbindezeit des Testbetons bei unterschiedlichen PAE 2-Gehalten (y)

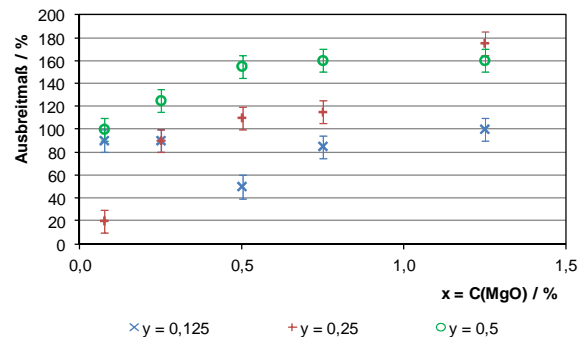


Diagramm 50: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf das Ausbreitmaß des Testbetons bei unterschiedlichen PAE 2-Gehalten (y)

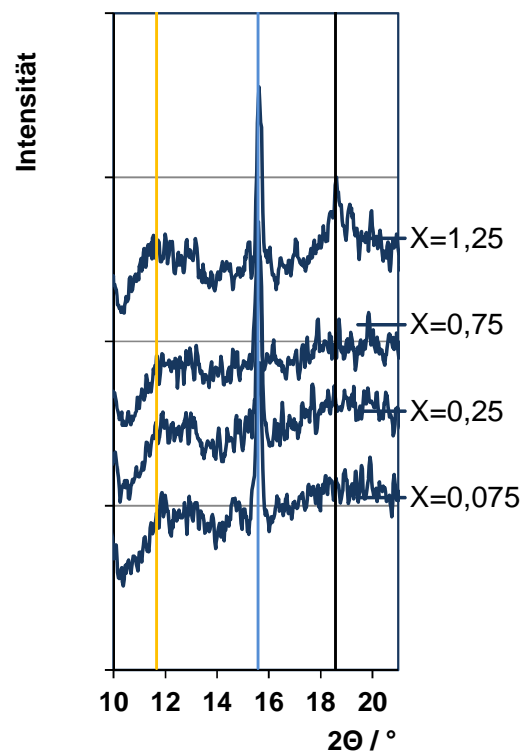


Diagramm 51: Röntgendiffraktogramme der abgebundenen Binderleime mit konstantem PAE 2-Gehalt (y = 0,5) und variablem MgO-Gehalt (x)

Hydrotalcit ( $2\theta = 11,66^\circ$ )      Brucit ( $2\theta = 18,57^\circ$ )       $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $2\theta = 15,6^\circ$ )

Die TGA-Daten indizieren, dass mit steigendem MgO-Gehalt die Ausbeute an Hydratationsprodukten steigt. Da der Anstieg des Masseverlustes sowohl im Bereich von 25°C - 190°C als auch im Bereich von 190°C - 550°C stattfindet, wird vermutet, dass sowohl LDH als auch Brucit als Hydratationsprodukt entstehen. Die röntgendiffraktometrische Untersuchung der hydratisierten Binderleime (siehe Diagramm 51) bestätigt diese Annahme.

### Einfluss von PAE 3:

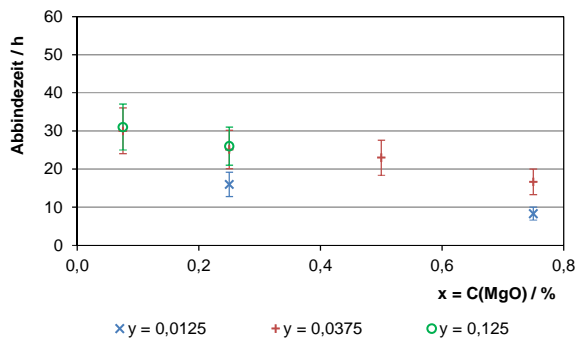


Diagramm 52: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Abbindezeit des Testbetons bei unterschiedlichen PAE 3-Gehalten (y)

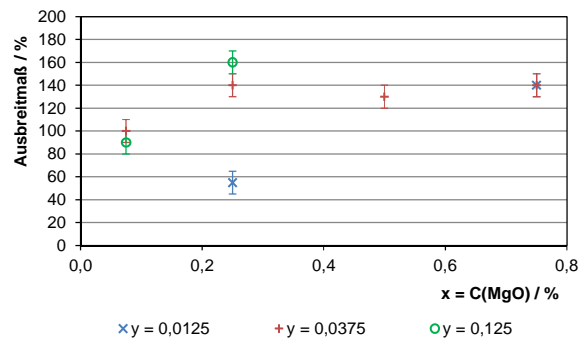


Diagramm 53: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf das Ausbreitmaß des Testbetons bei unterschiedlichen PAE 3-Gehalten (y)

Sowohl der Zusammenhang zwischen MgO-Gehalt und Abbindezeit (siehe Diagramm 52), als auch der Zusammenhang zwischen MgO-Gehalt und Festigkeit des abgebundenen Testbetons sind bei Verwendung von PAE 3 die gleichen, wie bei allen anderen untersuchten Verflüssigern. Mit steigendem MgO-Gehalt verbessert sich das Ausbreitmaß der Masse (siehe Diagramm 53). Jedoch bei hohen Gehalten an PAE 3 ist zu erkennen, dass die Verarbeitbarkeit der Masse schlagartig verloren geht, wenn der MgO-Gehalt einen kritischen Wert überstieg, obwohl beim nächst niedrigeren MgO-Gehalt noch eine überdurchschnittliche Fließfähigkeit und relativ lange Abbindezeit vorliegen. Der Gehalt an PAE 3 hat weder einen positiven noch einen negativen Effekt auf die Festigkeit. Mittels TGA lässt sich ein Masseverlust unterhalb von 190°C nachweisen, der mit steigendem MgO-Gehalt des Binders auf bis zu 0,52 % ansteigt. Dies lässt darauf schließen, dass auch in Gegenwart von PAE 3 eine Bildung von LDH stattfinden kann. Gerade bei hohen MgO-Gehalten ist allerdings zu erkennen, dass der Masseverlust zwischen 190°C und 550°C im Verhältnis sehr viel stärker ausgeprägt ist, was darauf schließen lässt, dass Brucit als weiteres Hydratationsprodukt entsteht. In den Röntgendiffraktogrammen (siehe Diagramm 54) ist zu erkennen, dass mit steigendem MgO-Gehalt die LDH-Ausbeute steigt. Beim höchsten MgO-Gehalt allerdings, geht die Ausprägung des LDH-Reflexes wieder zurück und das Auftreten des Brucitpeaks kann im Ansatz beobachtet werden.

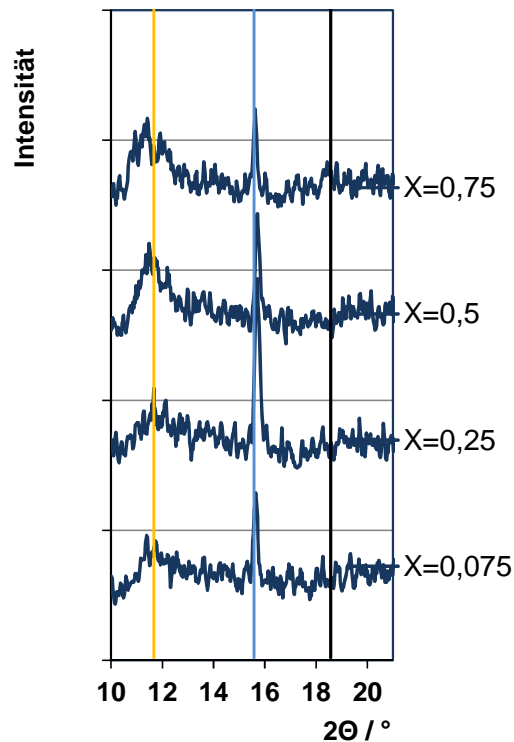


Diagramm 54: Röntgendiffraktogramme der abgebundenen Binderleime mit konstantem PAE 3-Gehalt ( $y = 0,0375$ ) und variablem MgO-Gehalt ( $x$ )

| Hydrotalcit ( $2\theta = 11,66^\circ$ )     
 | Brucit ( $2\theta = 18,57^\circ$ )     
 |  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 15,6^\circ$ )

## Diskussion

Tabelle 18 listet die augenscheinlichen Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Verflüssiger zueinander auf, und fasst somit die letzten Seiten zusammen. Mit allen ausgewählten Verflüssigern wurde prinzipiell der gleiche Abbindemechanismus des Bindersystems beobachtet. Sowohl LDH als auch Brucit wurden als Hydratationsprodukte nachgewiesen, wobei LDH schon bei geringeren MgO-Gehalten entsteht als Brucit (siehe Diagramm 55). Mit steigendem MgO-Gehalt des Binders erhöhen sich Festigkeit und Hydratgehalt des abgebundenen Binders (bzw. Betons) sowie die Bildungsgeschwindigkeit der Hydrate, die für die Erstarrung verantwortlich sind.



Tabelle 18: Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Verflüssiger

<u><b>Gemeinsamkeiten</b></u>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wasserbedarf und Konsistenz des Testbetons liegen auf gleichem Niveau.</li> <li>• Steigender MgO-Gehalt wirkt verkürzend auf die Abbindezeit und steigernd auf die Festigkeit (siehe Diagramm 56); dieser Zusammenhang ist bei allen Verflüssigern zu beobachten</li> <li>• LDH entsteht bei allen Verflüssigern als Hydratationsprodukt</li> <li>• Alle Verflüssiger verzögern die Abbindereaktion im Vergleich zum unterverflüssigten Zustand</li> </ul>
<u><b>Unterschiede</b></u>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• TNC, ZS: beste Fließfähigkeit bei niedrigen MgO-Gehalten PAE 1-3: beste Fließfähigkeit bei mittleren MgO-Gehalten</li> <li>• TNC, ZS: Abbindeverzögerung proportional zur Zugabemenge PAE 1-3: keine eindeutige Korrelation zwischen Zugabemenge und Abbindeverzögerung.</li> <li>• Erreichbare Kaltdruckfestigkeit</li> </ul>

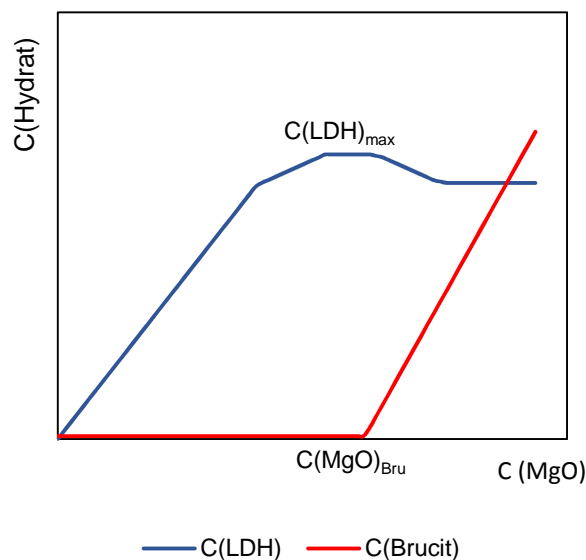


Diagramm 55: Schematische Darstellung des Einflusses des MgO-Gehaltes auf den Hydratgehalt des abgebundenen Binderleims

$C(\text{LDH})_{\text{max}}$ : maximal erreichbarer LDH-Gehalt

$C(\text{MgO})_{\text{Bru}}$ : minimaler MgO-Gehalt des Binders, oberhalb dessen erstmalig Brucit als Hydratationsprodukt entsteht

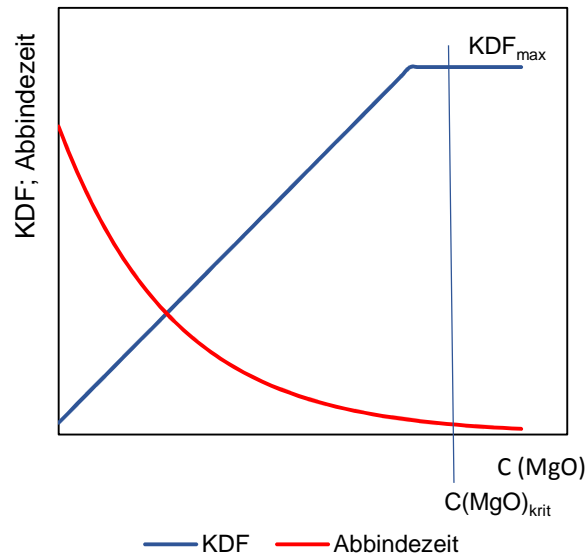


Diagramm 56: Schematische Darstellung des Einflusses des MgO-Gehaltes auf Festigkeit und Abbindezeit des Testbetons

$C(MgO)_{krit}$ : maximaler, (kritischer) MgO-Gehalt des Binders, oberhalb dessen kein verarbeitbarer Beton mehr hergestellt werden kann.

$KDF_{max}$ : Festigkeitsplateau, oberhalb dessen die Festigkeit nicht mehr linear mit dem MgO-Gehalt steigt.

Verflüssiger können zwar die Geschwindigkeit beeinflussen, mit der die Reaktion abläuft, nicht aber den Reaktionsmechanismus selbst. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Erkenntnissen von Ghanbari *et al.* [Ghan2002] und Budhysutano *et al.* [Bud2010] (Siehe Kap. 3.1.4. f), wonach aus der Reaktion von  $Al_2O_3$  (bzw.  $Al(OH)_3$ ) und MgO mit Wasser Hydrotalcit entstehen kann, ohne dass andere Anionen als  $(OH)^-$ , welche in die Zwischenschicht eingebaut werden müssen, gezielt zugegeben werden. Obwohl diese Argumentation schlüssig darlegt, dass die gewählten Verflüssiger nicht an der Hydratationsreaktion teilnehmen, kann ein direkter Vergleich der Ergebnisse aus dieser Arbeit mit einem unverflüssigten Bindersystem nicht erfolgen. Die unverflüssigte Pulvermischung wird mit dem gleichen Wassergehalt gar nicht erst flüssig, sodass keine zusammenhängende Matrix aus Lösemittel zwischen den Pulverpartikeln entsteht, die eine Lösungs-Fällungsreaktion vermitteln könnte. Es kann angenommen werden, dass der niedrige Wassergehalt in einer verflüssigten, bimodalen Pulvermischung notwendig ist, um eine  $Al(OH)_4^-$ -Ionenkonzentration zu erreichen, die ein Ausscheiden von Al-Mg-LDH aus der Lösung erst möglich macht. Deshalb würde eine Erhöhung des Wassergehaltes für den unverflüssigten Vergleichsbinder zu einer Veränderung der Versuchsbedingungen führen. Darüber hinaus zeigen bereits unterverflüssigte Binderleime (z. B. der Versuch mit TNC;  $y = 0,0075$ ) sehr kurze Abbindezeiten bis hin zur spontanen Abbindung im Mischer, sodass gänzlich verflüssigerfreie Ansätze keine Relevanz für die Anwendung besitzen.

Diagramm 57 illustriert die vier Parameter, die durch die Verflüssigung des Testbetons beeinflusst werden können:

- $C(\text{MgO})_{\text{krit}}$ : Alle Betone zeigen einen maximalen MgO-Gehalt, oberhalb dessen der Beton nicht mehr verarbeitbar ist. Im Falle von TNC und ZS ist oberhalb dieses kritischen MgO-Gehaltes die Abbindezeit der Masse so kurz, dass die Abbindezeit bereits vor oder während des Gießens eintritt und deshalb keine Festigkeitsbestimmung mehr möglich ist. Betone hingegen, die mit einem der drei PAEs verflüssigt sind, weisen bei MgO-Gehalten knapp unterhalb dieses kritischen MgO-Gehaltes noch sehr lange Abbindezeiten von annähernd 10 Stunden auf. Hier ist  $C(\text{MgO})_{\text{krit}}$  dadurch charakterisiert, dass die Masse nicht mehr fließfähig wird.
- Beschleunigung/Verzögerung: Eine abbindebeschleunigende Wirkung wurde bei den untersuchten Verflüssigern nicht beobachtet. Man kann viel eher von einer unterschiedlich starken Verzögerung sprechen. Generell kommt die abbindeverzögernde Wirkung von sterischen Verflüssigern dadurch zustande, dass die Oberfläche der Binderpartikel mit Verflüssigermolekülen belegt wird, was deren Reaktion mit dem Wasser behindert. Im Falle von TNC kann angenommen werden, dass der Gehalt, ab dem keine weitere Abbindeverzögerung durch Steigerung des TNC-Gehaltes mehr erreicht wird, einer maximalen, dichtesten Belegung der Oberfläche entspricht.

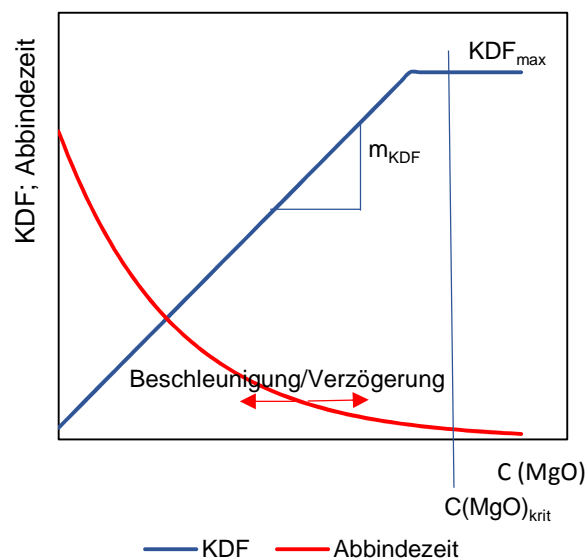


Diagramm 57: Schematische Darstellung des Einflusses des MgO-Gehaltes auf Festigkeit und Abbindezeit des Testbetons und der Parameter die durch die Verflüssigung beeinflusst werden.

$m_{KDF}$ : Steigung der Geraden, die den Zusammenhang zwischen MgO-Gehalt und Festigkeit widerspiegelt.

Der Vergleich von ZS mit TNC zeigt, dass auch Alkalien, in diesem Fall gelöstes NaOH, eine abbindeverzögernde Wirkung auf das Bindersystem haben. Da MgO die geschwindigkeitsbestimmende Komponente der Abbindereaktion ist, muss sich ein hoher pH-Wert folglich verzögernd auf die Hydratation von MgO auswirken. Zieht man das Massenwirkungsgesetz (vgl. Kap. 3.0.) heran, wird deutlich, dass unabhängig davon, ob LDH oder Brucit als primäres Hydratationsprodukt entsteht, die Löslichkeit des Hydratationsproduktes mit steigender OH-Ionen-Konzentration abnimmt. Das trägt insofern zum Verständnis des Reaktionsmechanismus bei, dass sich in der Induktionsperiode der Hydratation eine erste Hydratschicht mit passivierender Wirkung auf den MgO-Partikeln abscheidet. Diese Schicht kann umso früher entstehen, wenn die Löslichkeit der Hydrate in der Anmachlösung gering ist. PAE hingegen haben durch ihre sterische Verflüssigungswirkung selbst einen Passivierungseffekt auf die MgO-Partikel, der umso stärker ausgeprägt ist, je dichter die Belegung der Kornoberfläche mit Verflüssigermolekülen ist. Da PAE 3 die längsten Seitenketten besitzt, ist der Abstand der Verflüssigermoleküle auf der Kornoberfläche größer als bei PAE 1 und 2, was zu einer weniger starken Abbindeverzögerung führt. Bei Überdosierung von PAE oder Zitraten kann nicht ausgeschlossen werden, dass Verflüssigermoleküle, die nicht mehr für die sterische Oberflächenbelegung genutzt werden können, in die Zwischenschicht der Hydrate eingelagert werden können. Dieser Mechanismus würde beim Einsatz von PAE eine Aufweitung der Zwischenschicht, und somit eine Vergrößerung der Gitterkonstanten  $z$  zur Folge haben, und somit die breiten XRD-Peaks des LDH bei Einsatz von PAE erklären. Extrapoliert man die starke Abbindeverzögerung der langkettigen PAE auf das noch längerkettige PEG wird klar, warum Salomão *et al.* [Sal2011b] 6 % (=  $x$ ) kaustisch gebranntes MgO benötigten, um eine Abbindung herbeizuführen und allein Brucit als Hydratationsprodukt ermitteln konnten.

- $m_{KDF}$ : Die Steigung der Geraden, die den Zusammenhang zwischen MgO-Gehalt und Festigkeit des abgebundenen Betons darstellt, ist bei den verschiedenen Verflüssigern unterschiedlich, aber nicht abhängig von der Verflüssigerkonzentration. Bei TNC ist diese Steigung signifikant höher als bei den anderen Verflüssigern (siehe Tabelle 19). Bei Verflüssigung und Verzögerung mit PAE wird die Oberfläche der aktiven Partikel mit Verflüssigermolekülen belegt. Auch reaktive Zentren auf den Partikeloberflächen, die die Keimbildung begünstigen, werden von PAE-Molekülen besetzt. Als Folge entstehen zu Beginn der Kristallisationsphase weniger Hydratkeime und es

kristallisiert ein gröberes Gefüge als in einem Binderleim, der einen weniger stark sterisch wirkenden Verflüssiger enthält. Ein gröberes Gefüge führt zu einer schlechteren Verfilzung der Hydratkristalle und somit zu niedrigeren Festigkeiten bei gleichem Hydratgehalt.

Tabelle 19:  $m_{KDF}$  des Testbetons in Abhängigkeit des verwendeten Verflüssigers

<b><u>Verflüssiger</u></b>	<b><u><math>m_{KDF}</math></u></b> / MPa/%MgO
TNC	17
ZS	12
PAE 1	10,5
PAE 2	7 - 9,5
PAE 3	6

- $KDF_{max}$ : Eine maximale Festigkeit, oberhalb der eine weitere MgO-Erhöhung keine oder eine signifikant geringere Festigkeitssteigerung bewirkt, ist in einigen Fällen zu beobachten.
  - Im Falle von TNC tritt dieser Effekt ab dem MgO-Gehalt auf, ab dem die Abbindezeit unter 10 Stunden sinkt und das Ausbreitmaß unter 120 % abfällt. Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich auf dem Plateau  $KDF_{max}$  die Festigkeitssteigerung durch Zunahme der Hydrate und ein Festigkeitsverlust durch Gießfehler und beginnende Hydratation beim Gießvorgang gegenseitig aufheben.
  - Bei Verflüssigern, die eine starke abbindeverzögernde Wirkung besitzen, z. B. PAE 1, werden höhere MgO-Gehalte realisiert. Dabei kann beobachtet werden, dass das Festigkeitsplateau mit dem Phänomen zusammenfällt, dass bei hohen MgO-Gehalten Brucit statt LDH als Hydratationsprodukt entsteht. Brucit besitzt im Vergleich zu LDH eine geringere Raumauffüllung und liefert somit einen geringeren Festigkeitsbeitrag.

Um den auffälligen Festigkeitsunterschied zwischen TNC und den anderen Verflüssigern näher zu beleuchten, stellt Tabelle 20 Abbindezeit, Festigkeit und die Ergebnisse der TGA, die den Hydratgehalt der abgebundenen Binderleime widerspiegeln, bei einem ausgewählten MgO-Gehalt von 0,75 % gegenüber. Sowohl der LDH-Gehalt, abzulesen an der TGA-Stufe 25 - 190°C, als auch der Brucitgehalt, abzulesen an der TGA-Stufe 190 - 550°C, ist bei allen Verflüssigern und allen Gehalten auf ähnlichem Niveau. Ausschließlich PAE 1 zeigt leicht erhöhte Gehalte an Brucit, was auch in den Röntgendiffraktogrammen (siehe Diagramme 47

und 48) zu erkennen ist. Dennoch wird mit TNC die mit Abstand höchste Festigkeit erreicht, was als weiterer Hinweis dafür gedeutet werden kann, dass die sterische Belegung der Oxidpartikel, aufgrund des oben beschriebenen Keimbildungseffektes, der Festigkeitsentwicklung beim Abbinden entgegensteht.

Tabelle 20: Gegenüberstellung einiger Messwerte aller Modellbetone / Binderleime mit einem MgO-Gehalt von 0,75 %

<b><u>Verflüssiger</u></b>	<b><u>Verflüssiger- gehalt</u></b> / %	<b><u>Abbinde- zeit</u></b> / h	<b><u>Kaltdruck- festigkeit</u></b> / MPa	<b><u><math>\Delta m/m_0</math></u></b> <b><u>(25 - 190°C)</u></b> / %	<b><u><math>\Delta m/m_0</math></u></b> <b><u>(190 - 550°C)</u></b> / %
TNC	0,0075	~ 0	n.d.	0,40	1,20
	0,025	10,0	7,9	0,61	1,33
	0,075	8,3	12,9	0,65	1,30
	0,10	7,5	8,6	0,47	1,23
ZS	0,0155	0,8	4,3	0,46	0,86
PAE 1	0,20	24,0	2,8	0,51	1,88
	0,25	30,0	3,8	0,53	2,24
	0,375	9,3	4,0	0,29	2,05
	0,75	15,0	7,8	0,57	3,70
PAE 2	0,125	16,7	5,1	0,36	1,25
	0,25	4,2	3,3	0,41	1,88
	0,50	50,0	8,7	0,41	1,00
PAE 3	0,0125	8,3	3,1	0,51	1,82
	0,0375	16,7	3,1	0,55	1,54

## Zusammenfassung

In dieser Versuchsreihe wird der Einfluss ausgewählter Verflüssiger auf die Abbindung des alternativen Bindersystems bestehend aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und MgO untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass der generelle Reaktionsmechanismus unabhängig von der Art und Zugabemenge des Verflüssigers ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Faktor für die Abbindereaktion ist die Reaktion an der Grenzfläche MgO-Wasser. Diese ist im unverflüssigten Zustand spontan und kann ohne abbindeverzögerndes Verflüssigungsadditiv nicht als alternatives Bindemittel ausgenutzt werden. Die Verzögerungsmechanismen sind:

1. Die sterische Abschirmung der MgO-Oberfläche, die durch die Verflüssigermoleküle verursacht wird. Je dichter die Oberflächenbelegung, desto stärker ist die Abbindeverzögerung.
2. Eine passivierende Schicht auf den MgO-Körnern, die in der Induktionsperiode der Hydratationsreaktion vorliegt. Je alkalischer die Anmachlösung, desto stabiler ist die Schicht und desto stärker ist die Abbindeverzögerung.

Die Hydratausbeute eines Binders mit guter Verarbeitbarkeit ist nach wie vor gering. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich im abgebundenen Binder kein Netzwerk aus Hydrat(-en) bildet, in das die anderen Betonbestandteile wie Mikrofüller und Feuerfestkörnung eingebettet sind, so wie es in CAC-gebundenen Massen entsteht. Wahrscheinlicher ist, dass einzelne Hydratpartikel auf der Kornoberfläche kristallisieren und an den Stellen, an denen Abstände zwischen den Partikeln gering genug sind, Kristallitbrücken zwischen zwei Partikeln bilden können, die allein durch die stoffschlüssige Verbindung an den Grenzflächen die Verfestigung des Betons bewirken.

Diese Erkenntnisse fließen als Arbeitshypothese in die Zieldefinition der beiden folgenden Kapitel ein.

## 4.2. Untersuchungen im Modellsystem

Während die in Kapitel 4.1. beschriebenen Untersuchungen dadurch charakterisiert sind, dass ausschließlich kommerziell verfügbare Rohstoffe, die sich oft in mehreren Eigenschaften gleichzeitig unterscheiden, eingesetzt wurden, werden in diesem Kapitel die beiden wichtigsten Ausgangsstoffe MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Labor selbst hergestellt. Die Herstellbedingungen werden dabei systematisch variiert, sodass sich in den Versuchsreihen nur einzelne Parameter gezielt ändern, während die anderen Eigenschaften der Ausgangsstoffe konstant gehalten werden. Die Untersuchungen in diesem Modellsystem sollen Aufschluss darüber geben, welchen Einfluss die Eigenschaften der Ausgangsstoffe auf die Hydratation von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Mischungen haben. Damit sollen weitere Hinweise gewonnen werden, wie die Hydratausbeute und somit die Festigkeit der Feuerbetone maximiert werden kann. Da die hier untersuchten Modellsysteme oftmals sehr enge Korngrößenverteilungen und somit hohe Wasserbedarfe aufweisen, wird die Charakterisierung der Binderleime auf die qualitative und quantitative Bestimmung der entstandenen Hydrate fokussiert. Um weiterhin den Bezug zur praktischen Anwendung aufrecht zu erhalten, werden die Abbindezeiten von ausgewählten Binderleimen bestimmt.

### 4.2.1. Einfluss der Reaktivität von MgO auf die Hydratation von Reaktivtonerde-Magnesia-Mischungen

#### Ziel

Wie in Kapitel 4.1.2. erläutert, sind die Eigenschaften des verwendeten Magnesiumoxidpulvers essentiell für die Abbindegeschwindigkeit und die erreichbare Festigkeit von Feuerbetonen. Es wurde ebenfalls bereits gezeigt, dass die optimale MgO-Menge zum Erreichen der höchsten Festigkeit bei praxisgerechter Abbindezeit für unterschiedliche Magnesiumoxide unterschiedlich hoch ist. Ziel dieser Untersuchung ist es, den Einfluss der MgO-Reaktivität auf die optimale MgO-Menge und die maximale LDH-Ausbeute zu ermitteln. Die Reaktivität der MgO-Pulver wurde allein durch die Kalzinationstemperatur beeinflusst.



## Durchführung

Die Binder werden aus einem kommerziellen Aluminiumoxid, synthetischem Magnesiumoxid und kommerziellem Trinatriumzitat hergestellt. Zur Hydratation der Binder wird entmineralisiertes Wasser verwendet. Als Aluminiumoxid wird die Qualität RTE 3 verwendet, da dieses  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver die höchste Festigkeit erzielt (siehe Kapitel 4.1.1.). Es solle in dieser Untersuchungsreihe die Chancen auf eine LDH-Ausbeute deutlich oberhalb der Nachweisgrenze maximieren. Es werden fünf verschiedene synthetische Magnesiumoxide durch Kalzination eines kommerziellen, technisch reinen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Pulvers (Magnesia 725, Magnesia GmbH) bei verschiedenen Temperaturen zwischen 500 und 1100°C hergestellt (Siehe Tabelle 21). An den Ausgangsmaterialien Aluminiumoxid und Magnesiumoxid werden Korngrößenverteilung, spezifische Oberfläche (Lasergranulometrie sowie BET), chemische Zusammensetzung und Mikrostruktur (REM) analysiert (siehe Anhang 6.1.). Von dem unkalzinierten Magnesiumhydroxid-Pulver wird eine TGA durchgeführt (Siehe Anhang 6.1.).

Tabelle 21: Brennkurven für die Kalzination der synthetischen Magnesiumoxide

<u>Temperatur</u>	<u>Aufheizrate</u>	<u>Haltezeit</u>
$\vartheta_{\text{kalz}}$		
500°C	200 K/h	10 h
700°C	200 K/h	10 h
900°C	200 K/h	10 h
1000°C	200 K/h	10 h
1100°C	200 K/h	10 h

Zur Hydratphasenanalyse werden Binder mit MgO-Gehalten zwischen 0 % und 20 % hergestellt (siehe Tabelle 22). Da das für die Binderleime verwendete Aluminiumoxid (RTE 3) eine deutlich höhere spezifische Oberfläche aufweist, als die in Kapitel 4.1.3. verwendete Mischung aus zwei Aluminiumoxiden (10 % RTE 3, 90 % KTE 3  $\mu\text{m}$ ), wird für diese Untersuchung wurde ein TNC-Gehalt von 0,4 % gewählt. Von jedem Binder werden jeweils 50 g Trockensubstanz gemischt, in einer Reibschale trocken desagglomeriert und die Mischung homogenisiert. Dann wurde die Wassermenge (20 ml / 100 g Trockensubstanz) zugegeben und erneut in der Reibschale homogenisiert. Die Binderleime wurden für 48 h in verschlossenen Gefäßen (~ 100 % Luftfeuchtigkeit) bei 30°C hydratisiert und bei 110°C

getrocknet. Ein Teil der erstarrten, getrockneten Proben wurde in einer Reibschale pulverisiert und mittels XRD und TGA (siehe Anhang 6.1.) analysiert.

Tabelle 22: Rezepturen der Binder

<b>MgO</b> <b>(synthetisch)</b> <b>/ %</b>	<b>TNC</b> <b>(kommerziell)</b> <b>/ %</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <b>(kommerziell)</b> <b>/ %</b>
0	0,4	99,6
0,05	0,4	99,55
0,1	0,4	99,5
0,25	0,4	99,35
0,5	0,4	99,1
1	0,4	98,6
1,5	0,4	98,1
2	0,4	97,6
3	0,4	96,6
4	0,4	95,6
6	0,4	93,6
8	0,4	91,6
12	0,4	87,6
20	0,4	79,6

Zur Bestimmung der Abbindezeit mittels Vicat-Test wurden jeweils 500 g der Versätze mit 1 % und 4 % MgO hergestellt. Neben den synthetischen Magnesiumoxiden wurden auch zwei Versätze mit 1 % und 4 % des kommerziellen Magnesiumoxids MgO<sub>caust</sub> hergestellt, welches bereits in den anwendungstechnischen Untersuchungen (siehe Kapitel 4.1.1. in Anhang 6.3. und Kapitel 4.1.3.) verwendet wurde. Die Aufbereitung der Binderleime und die Durchführung des Vicat-Tests wurden, wie in Kapitel 4.1.1. (Anhang 6.3.) beschrieben, durchgeführt. Drei abgebundene Binderleime, die in der Phasenanalyse signifikante Unterschiede zeigten, wurden ausgewählt und im Feldemissionsrasterelektronenmikroskop untersucht.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 23 illustriert die relevanten Unterschiede der chemischen und physikalischen Analyse der Ausgangsstoffe (Die detaillierten Analysen finden sich in den Tabellen 49 und 51 im Anhang 6.6.). Die Kationenzusammensetzung sowie der Chlorid- und Carbonatgehalt des synthetischen Magnesiumoxides hat sich bei der Kalzination zwischen 500°C und 1100°C nicht geändert, weshalb in Tabelle 23 nur eine Analyse angegeben ist. Unterschiede im Glühverlust, abhängig von der Kalzinationstemperatur, sind hingegen vorhanden. Das bei 500°C kalzinierte Magnesiumoxid zeigt hier die höchsten, das bei 1100°C kalzinierte Magnesiumoxid die niedrigsten Gehalte. Dass sich der Brucit bei 500°C bzw. 700°C noch nicht vollständig zersetzt, wird auch von der TGA des verwendeten Magnesiumhydroxides (siehe Anhang 6.6.) belegt. Das kommerzielle Magnesiumoxid unterscheidet sich in mehreren Parametern von den synthetischen Magnesiumoxiden. Der Gehalt an Verunreinigungen (CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ...) ist erkennbar höher. Ebenso der Gehalt an den anionischen Verunreinigungen Chlorid und Carbonat. Der Na<sub>2</sub>O-Gehalt des Aluminiumoxides ist typisch für nach dem Bayerprozess hergestellte, kalzinierte Tonerden.

Tabelle 23: Chemische Analyse der Ausgangsstoffe. Um den Reinheitsgrad zu verdeutlichen, ist die Analyse der Kationen von der geglähten Probe angegeben.

<u>Kationen (Oxide)</u>	<u>MgO<sub>synth.</sub></u>	<u>MgO<sub>caust.</sub></u>	<u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sub>komm.</sub></u>
MgO / %	99,8	98,5	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / %	0,03	0,1	99,8
Hauptverunreinigung / %	0,1 CaO	0,8 CaO 0,5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1 Na <sub>2</sub> O
<u>Anionen</u>			
Cl <sup>-</sup> / %	< 0,03	0,4	< 0,03
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> / %	0,1-0,3	0,6	<0,1
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> / %	0,019	0,014	n.b.
Glühverlust 20-1000°C / %	0,2-4,4	2,5	0,5

Die spezifische Oberfläche (BET) der synthetischen Magnesiumoxide liegt, abhängig von der Kalzinationstemperatur, zwischen 2,3 m<sup>2</sup>/g (1100°C) und 99,5 m<sup>2</sup>/g (500°C). Die spezifische Oberfläche (BET) des kommerziellen Magnesiumoxides liegt mit 14 m<sup>2</sup>/g etwas höher, als die des synthetischen Magnesiumoxides, das bei 900°C kalziniert wurde (12,6 m<sup>2</sup>/g). Das Magnesiumoxid, das bei 500°C kalziniert wurde zeigt mit etwas mehr als 4 % noch einen signifikanten Glühverlust, der mit steigender Kalzinationstemperatur gegen Null geht (siehe

Diagramm 58). Ob der Glühverlust durch restliches Magnesiumhydroxid, oder Magnesiumcarbonat verursacht wird, wurde nicht untersucht.

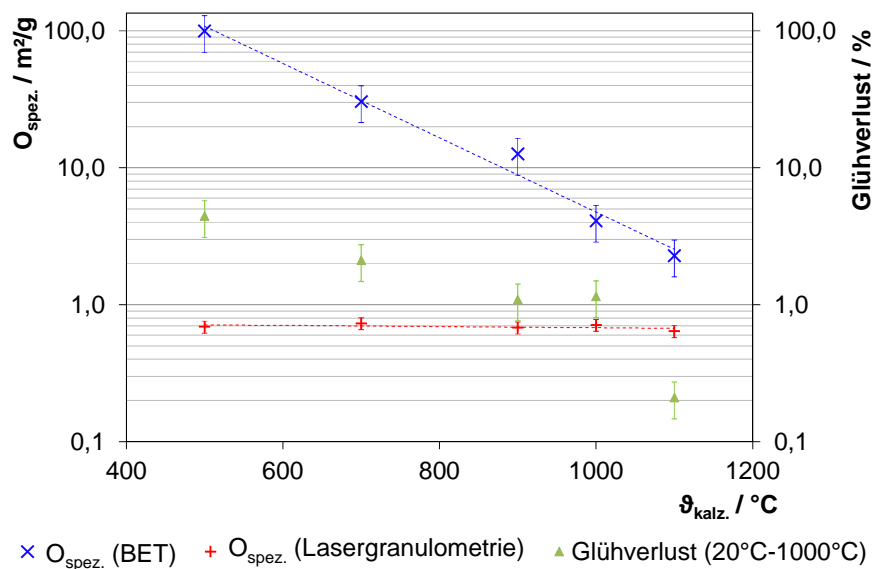


Diagramm 58: Spezifische Oberfläche, bestimmt mittels Lasergranulometrie und BET-Methode ( $\text{N}_2$ -Adsorption) und Glühverlust der synthetischen Magnesiumoxide in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur.

Die mit der Lasergranulometrie bestimmte spezifische Oberfläche der synthetischen Magnesiumoxide zeigt keine Temperaturabhängigkeit. Die Werte liegen bei allen Proben deutlich niedriger, als die mit der BET-Methode bestimmten. Die REM-Aufnahmen (siehe Abbildungen 15 - 21) illustrieren den Grund für diese unterschiedlichen Ergebnisse: Bei allen untersuchten Magnesiumoxiden handelt es sich um Pulver, deren Primärkörner in Verbänden vorliegen, die als Sekundärkörner zu bezeichnen sind. Deutlich erkennbar wird diese Struktur erst bei Kalzinationstemperaturen ab  $1000^\circ\text{C}$ , da erst dann die Primärkörner groß genug sind, um sie als einkristalline Partikel im Elektronenmikroskop zu identifizieren. Weil die Lasergranulometrie, trotz Ultraschalldispersion, nicht in der Lage ist, die Sekundärkörner aufzuschließen, wird deren äußere Oberfläche bestimmt. Die BET-Methode hingegen detektiert die gesamte spezifische Oberfläche einer Probe mit allen offenen Poren und lässt so einen Rückschluss auf die Primärpartikelgröße zu, welche eindeutig abhängig von der Kalzinationstemperatur ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich eine höhere innere Oberfläche negativ auf das Fließverhalten von Betonen auswirkt. In höherer Vergrößerung (siehe Abbildung 21) sind bei der bei  $1100^\circ\text{C}$  kalzinierten Probe eindeutig Sinterhalse zu erkennen. Bei geringeren Kalzinationstemperaturen reicht die maximale Vergrößerung des verwendeten Rasterelektronenmikroskops nicht aus, um das Vorhandensein von Sinterhälsen zu belegen. Es wird davon ausgegangen, dass es sich bei den Sekundärkörnern um Aggregate handelt. Die Aggregatkorngöße ändert sich bei der Kalzination nur unwesentlich.

Für das Messverfahren Lasergranulometrie wird ein Messfehler (systematisch und statistisch) von  $\pm 10\%$  angenommen. Der Einfluss der Kalzination kann hier vernachlässigt werden, da sich diese nur unwesentlich auf die Aggregatkorngroße auswirkt. Für das Messverfahren BET wird der Fehler auf  $\pm 30\%$  geschätzt, weil der Kalzinationsprozess hier eine wesentlich größere Schwankung bedingt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Haltezeit nicht ausreichte, um im gesamten Volumen des Kalzinationsgefäßes ein identisches Kalzinationsergebnis zu erzielen.

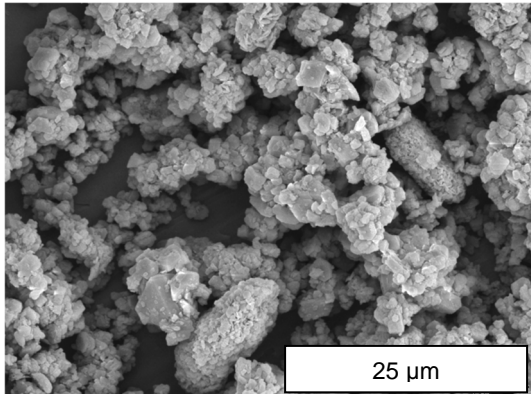


Abbildung 15: REM-Aufnahme von synthetischem Magnesiumoxid, kalzinert bei 500°C

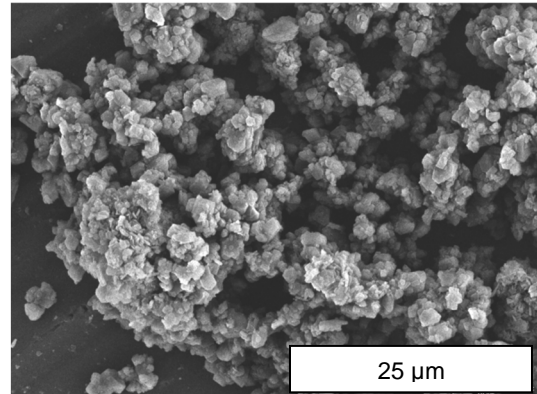


Abbildung 16: REM-Aufnahme von synthetischem Magnesiumoxid, kalzinert bei 700°C

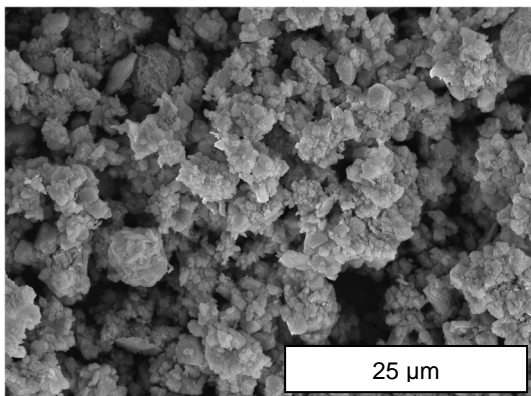


Abbildung 17: REM-Aufnahme von synthetischem Magnesiumoxid, kalzinert bei 900°C

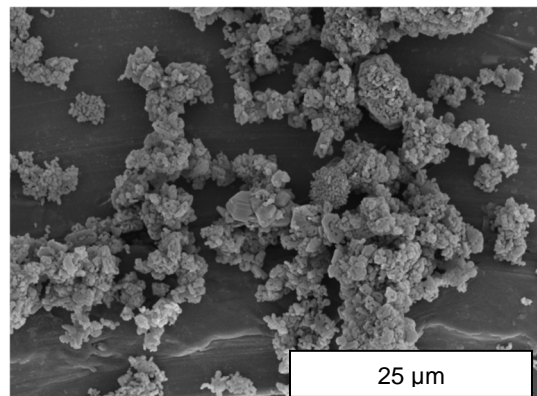


Abbildung 18: REM-Aufnahme von synthetischem Magnesiumoxid, kalzinert bei 1000°C

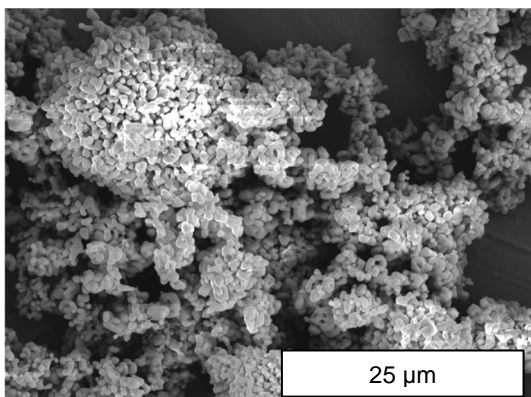


Abbildung 19: REM-Aufnahme von synthetischem Magnesiumoxid, kalzinert bei 1100°C

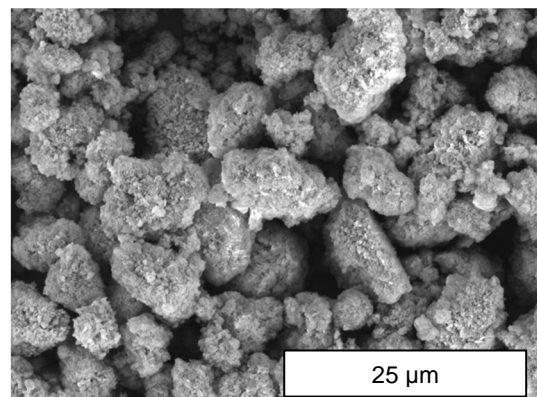


Abbildung 20: REM-Aufnahme von kommerziellem Magnesiumoxid NDM 99

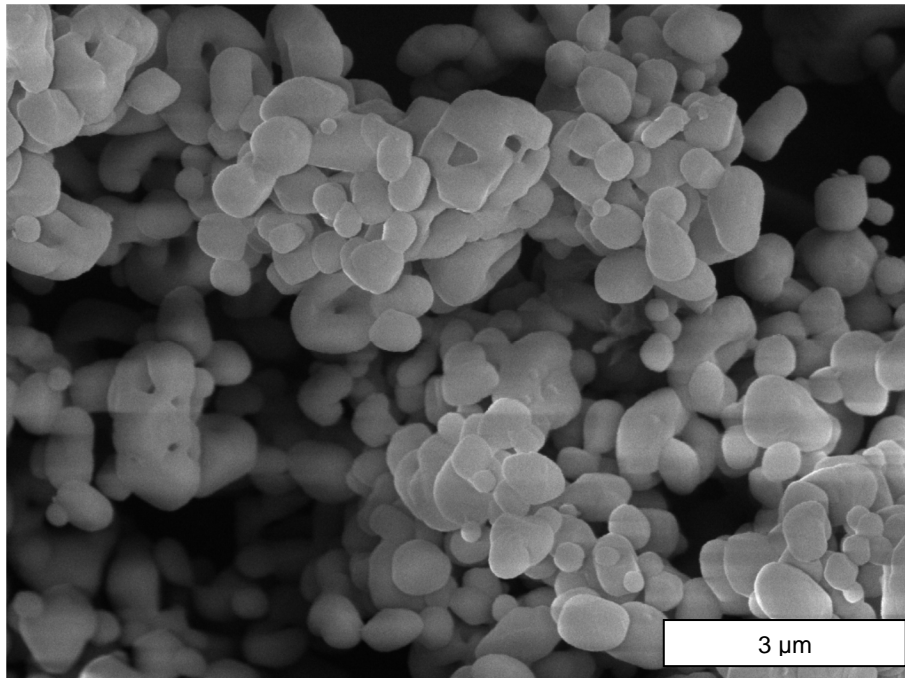


Abbildung 21: REM-Aufnahme von synthetischem Magnesiumoxid, kalzinert bei 1100°C, Sinterhalse sind zu erkennen.

Tabelle 24 zeigt die Abbindezeiten der Binderleime. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Werte in Tabelle 24 einer großen Ungenauigkeit unterliegen. Zum einen spielen bei der Bestimmung der Abbindezeit im Vicat-Test bereits ab 48 h Trocknungseffekte eine Rolle, zum anderen war die manuelle Bestimmung eines Abbindebeginns nach mehr als acht Stunden nicht mehr möglich. So konnte der Abbindebeginn nicht immer direkt beobachtet werden. Die Abhängigkeit der Abbindezeit von der MgO-Konzentration wurde bereits in Kapitel 4.1.2. diskutiert. Zudem zeigt sich eine eindeutige Abhängigkeit der Abbindezeit von der Reaktivität des Magnesiumoxides, wenn diese ausschließlich durch Variation der Kalzinationstemperatur beeinflusst wurde. Dies bestätigt die in Kapitel 4.1.2. getroffene Annahme.

Tabelle 24: Abbindezeiten der Binderleime in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur. Zum Vergleich ein kommerzielles Magnesiumoxid mit unbekannter Kalzinationstemperatur

	<b><u>1 % MgO</u></b>	<b><u>4 % MgO</u></b>
$\vartheta_{\text{kalz.}} / ^\circ\text{C}$	Abbindezeit / h	Abbindezeit / h
500	5	2
700	22	2
900	22	3
1000	48	21
1100	>168	44
NDM99	92	17

Je höher die Kalzinationstemperatur des Magnesiumoxides, desto länger ist die Abbindezeit des Binderleimes. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass die chemische Reinheit des Magnesiumoxides einen signifikanten Einfluss hat, denn das kommerzielle Magnesiumoxid NDM 99 wurde hinsichtlich seiner spezifischen Oberfläche (BET) vergleichbar mit dem bei 900°C kalzinierten, synthetischen Magnesiumoxid eingestuft. Hinsichtlich der Abbindezeit ist es jedoch vergleichbar mit dem bei 1000°C kalzinierten, synthetischen Magnesiumoxid.

Die XRD-Untersuchungen zeigen, dass der Hydratgehalt der hydratisierten Binderleime stark von deren MgO-Gehalten abhängt. Die Diagramme 59 und 60 zeigen zwei typische Röntgendiffraktogramme. Während der Binderleim mit nur 3 % MgO einen LDH-Reflex bei  $2\theta = 11,66^\circ$  (Hydrotalcit) ausbildet, zeigt das Röntgendiffraktogramm des Binderleimes mit 20 % MgO, dass sich stattdessen eine signifikante Menge Brucit ( $2\theta = 18,57^\circ$ ) gebildet hat. Es kann also angenommen werden, dass sowohl die Bildung von LDH, als auch die Bildung von Brucit Hydratationsreaktionen sind, die zwar beide ablaufen können, aber sich gegenseitig konkurrieren. Die Bildung von LDH scheint bei niedrigen MgO-Gehalten abzulaufen bzw. zu dominieren, die Bildung von Brucit kann bei höheren MgO-Gehalten eindeutig nachgewiesen werden. Durch das Vorhandensein des 001-Peaks bei  $2\theta = 11,66^\circ$  kann zwar belegt werden, dass ein hydrotalcitartiges LDH vorliegt, aber nicht welches. Hydrotalcit, als ein spezielles LDH, enthält pro Formeleinheit auch ein Mol Carbonationen. Solche wurden den Binderleimen aber nicht gezielt zugegeben, so wie es auch von Budhysutano *et al.* [Bud2010], Ghanbari *et al.* [Gha2002] und Ye *et al.* [Ye2006] beschrieben wird. Einerseits kann nicht ausgeschlossen werden, dass Carbonationen als Begleitbestandteil der Rohstoffe ( $\text{MgCO}_3$  im Magnesiumoxid,  $\text{NaHCO}_3$  im Aluminiumoxid) eingeführt wurden oder beim Mischen der Binderleime aus der Luft aufgenommen wurden. Andererseits kann davon ausgegangen werden, dass die Zwischenschicht des vorliegenden LDH auch andere Anionen enthält, um den positiven Ladungsüberschuss der Hauptschicht zu kompensieren. Es liegt nahe, dass es sich hierbei größtenteils um  $\text{OH}^-$ -Ionen handeln muss, aber auch die Einlagerung von Zitrationen ist nicht auszuschließen. Eine Strukturaufklärung hinsichtlich der Anionen ist, aufgrund der niedrigen Reaktionsausbeuten der in dieser Arbeit untersuchten Binderleime, nicht möglich. Zu erwähnen ist auch, dass der LDH-Reflex so gering ausgeprägt und so breit ist, dass bereits die qualitative Analyse einer gewissen Unsicherheit unterliegt. Eine quantitative Hydratphasenanalyse ist bei derartig gering ausgeprägten Reflexen nicht möglich. Es kann lediglich die Ausprägung des LDH-Reflexes der hydratisierten Binderleime miteinander verglichen werden, um zu erkennen, wie hoch der LDH-Gehalt der hydratisierten Binderleime im Vergleich zueinander ist (siehe Diagramme 61 - 65)

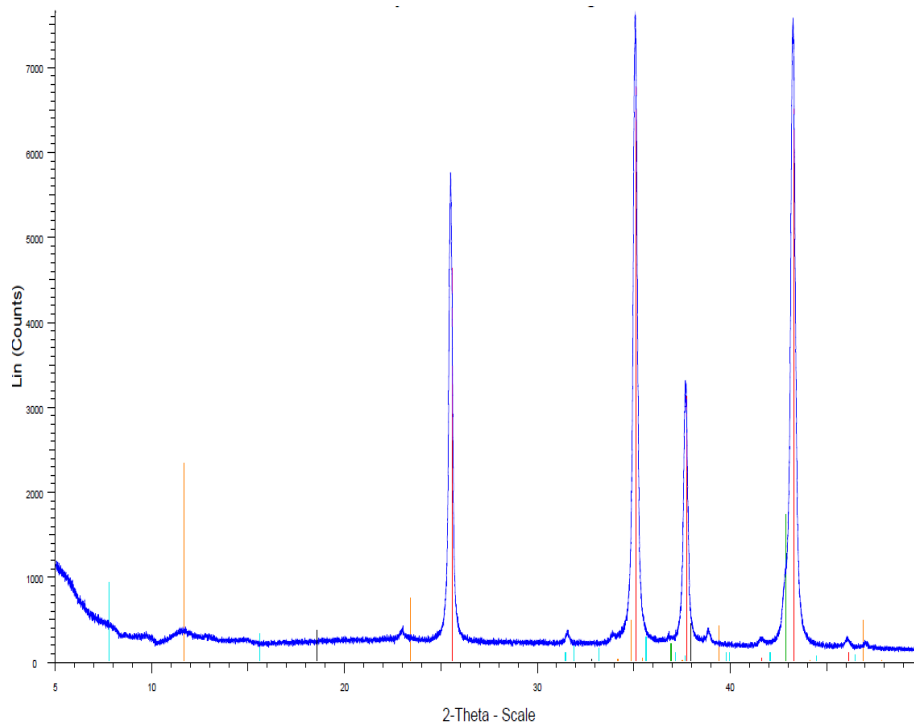


Diagramm 59: Röntgendiffraktogramm des hydratisierten Binderleimes mit  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 900^\circ\text{C}$  und  $\text{C}(\text{MgO}) = 3 \%$

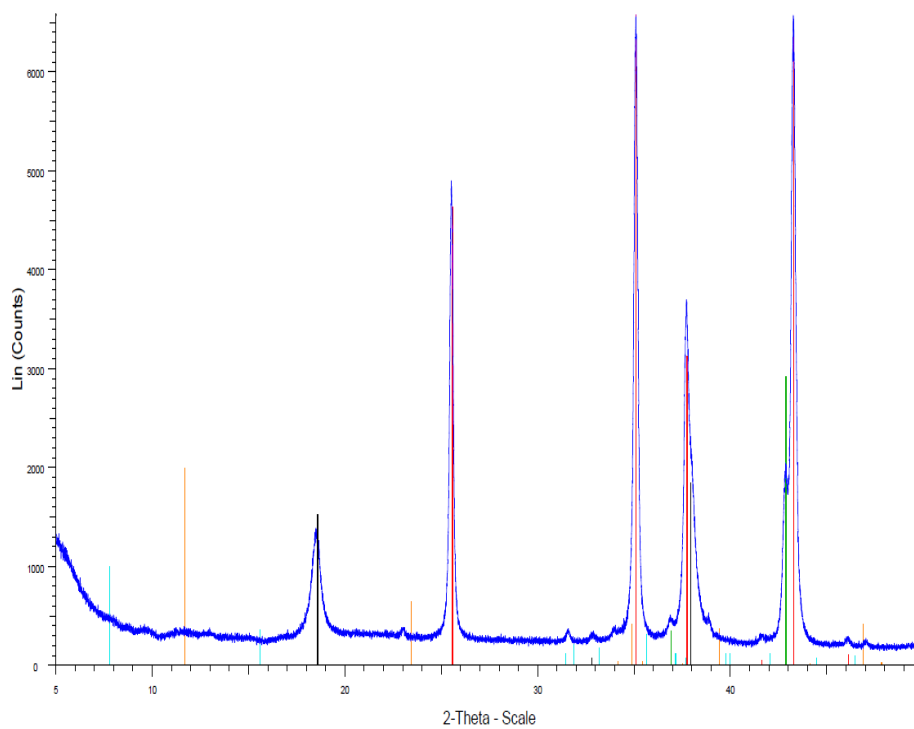


Diagramm 60: Röntgendiffraktogramm des hydratisierten Binderleimes mit  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 900^\circ\text{C}$  und  $\text{C}(\text{MgO}) = 20 \%$

| Hydrotalcit    
 | Brucit    
 |  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$     
 |  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$     
 | Periklas



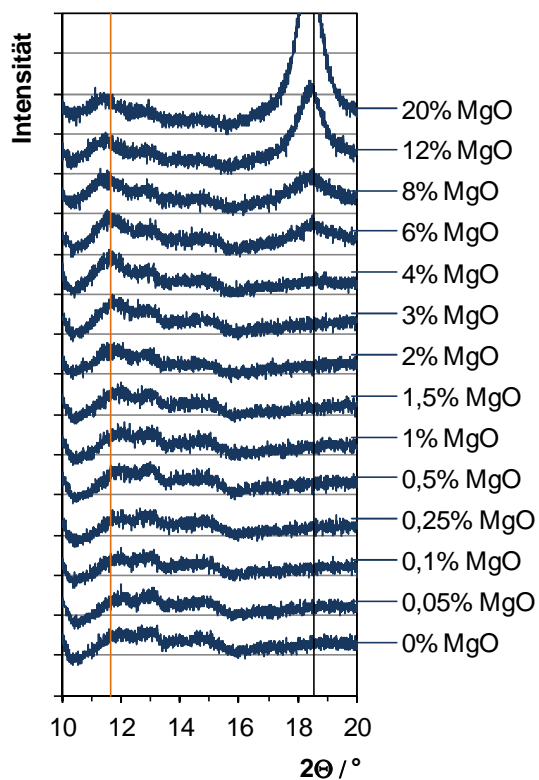


Diagramm 61:  $\vartheta_{\text{kalz}} = 500^\circ\text{C}$

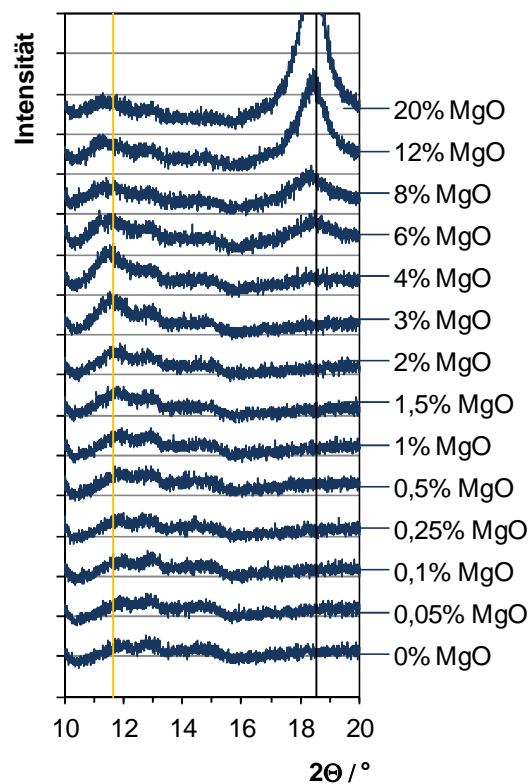


Diagramm 62:  $\vartheta_{\text{kalz}} = 700^\circ\text{C}$

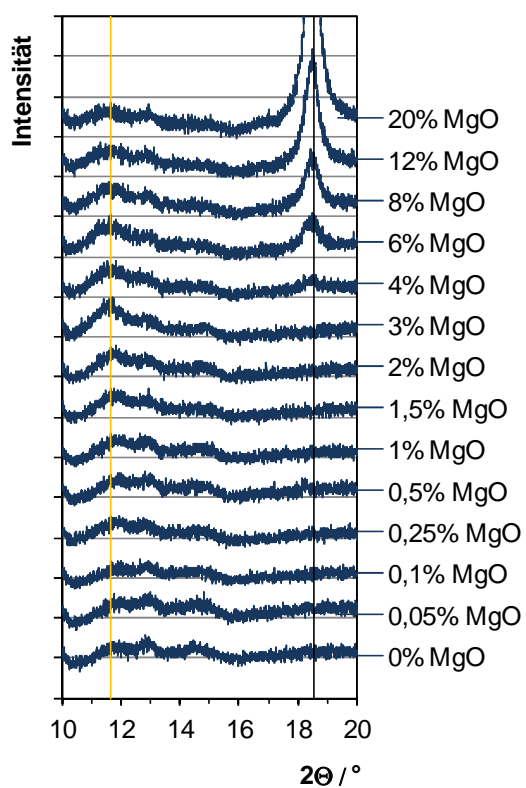


Diagramm 63:  $\vartheta_{\text{kalz}} = 900^\circ\text{C}$

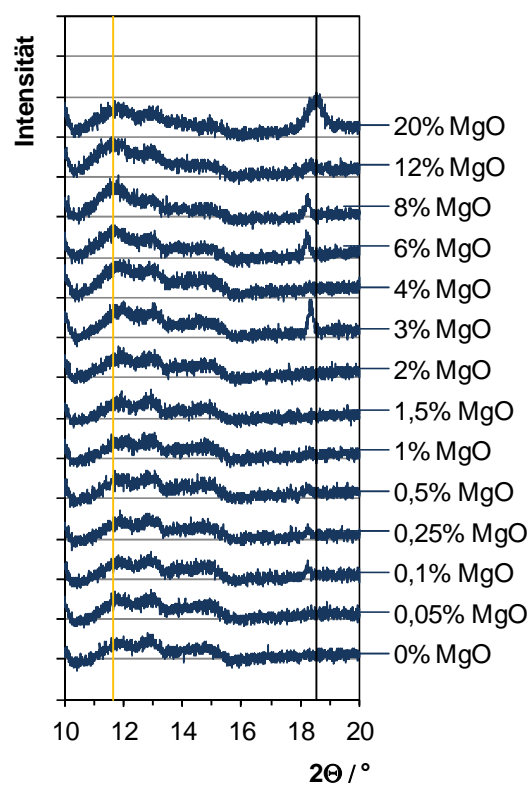


Diagramm 64:  $\vartheta_{\text{kalz}} = 1000^\circ\text{C}$

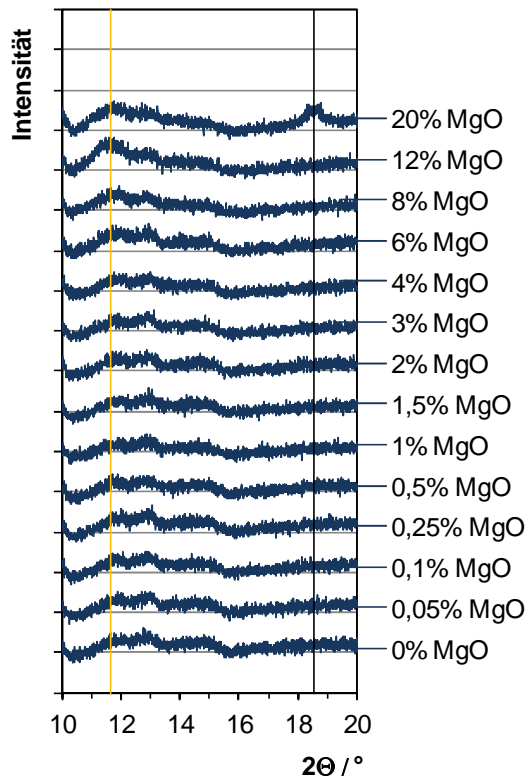


Tabelle 25: Kritischer MgO-Gehalt, also der für die maximale LDH-Ausbeute notwendige MgO-Gehalt der Binderleime in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur des MgO, ermittelt durch semiquantitative XRD-Analyse

$\vartheta_{\text{kalz.}} / ^\circ\text{C}$	$C(\text{MgO})_{\text{krit.}} / \%$
500	4
700	4
900	3
1000	8
1100	12

Diagramm 65:  $\vartheta_{\text{kalz}} = 1100^\circ\text{C}$

Diagramm 61 bis Diagramm 65: Röntgendiffraktogramme der hydratisierten Binderleime im Winkelbereich  $10^\circ < 2\Theta < 20^\circ$  in Abhängigkeit von MgO-Gehalt und -Kalzinationstemperatur.

| Hydrotalcit ( $2\Theta = 11,66^\circ$ ) | Brucit ( $2\Theta = 18,57^\circ$ )

Alle Binderleime haben unabhängig davon, welches MgO-Pulver enthalten ist, gemeinsam, dass der LDH-Reflex mit steigendem MgO-Gehalt stärker ausgeprägt in Erscheinung tritt, solange  $C(\text{MgO})_{\text{krit}}$  nicht überschritten ist. Nach Überschreiten eines Maximums bildet sich der LDH-Reflex wieder zurück und es tritt Brucit auf. Der für einen maximalen LDH-Reflex notwendige MgO-Gehalt ist umso höher, je weniger reaktiv das verwendete MgO ist. Bei Kalzinationstemperaturen von  $500^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$  tritt das LDH-Maximum bei 4 % MgO auf. Bei der Kalzinationstemperatur von  $1100^\circ\text{C}$  werden bereits 12 % MgO benötigt, um das LDH-Maximum zu erreichen. Eine Verschiebung der Position des LDH-Reflexes auf der  $2\Theta$ -Achse, abhängig von der Stöchiometrie des vorliegenden LDH, so wie sie von Taylor [Tay1973] beobachtet wurde, kann hier weder nachgewiesen, noch ausgeschlossen werden. Taylor diskutiert eine Verschiebung im Bereich von  $11,2^\circ < 2\Theta < 11,66^\circ$ . Bei genauer Betrachtung erkennt man, dass die LDH-Reflexe der hydratisierten Binderleime deutlich zu breit sind, um die Lage ihrer Maxima mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5^\circ$  zu bestimmen.

Eine Zusammenfassung der Erkenntnisse der XRD-Analysen, im Vergleich mit den TGA-Daten, findet sich am Ende dieses Kapitels (Seite 119, Diagramm 84).

Die TGA wurde mit einer Zeit-Temperaturkurve durchgeführt, die bei 110°C eine Haltezeit von einer Stunde beinhaltet. Die Haltezeit wurde eingefügt, um eventuell vorhandenes, physikalisch an die Oberfläche der LDH-Kristalle gebundenes Wasser eindeutig von chemisch gebundenem Wasser unterscheiden zu können (Vgl. Kapitel 3.1.5.), [Pes1992]. Diagramm 66 zeigt die TGA eines typischen, hydratisierten Binderleimes.

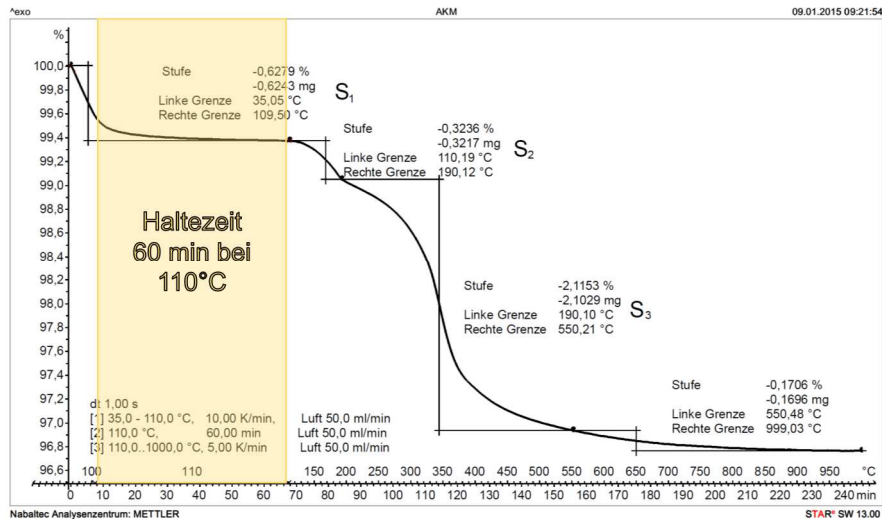


Diagramm 66: TGA des, hydratisierten Binderleimes ( $C(MgO) = 4\%$ ;  $\vartheta_{kalz} = 500^\circ C$ ) mit relativ hohem LDH-Gehalt

Der gesamte Massenverlust einer Probe mit relativ hoher LDH-Ausbeute liegt über den gesamten Temperaturbereich bei weniger als 4 %. Das bedeutet, dass der Reaktionsumsatz immer noch sehr gering ist, wenn auch fast fünfmal so hoch, wie bei den in Kap. 4.1.1. untersuchten Binderleimen. Der zweistufige Abbau des Doppelhydroxides in den Stufen S<sub>2</sub> und S<sub>3</sub> ist gut zu erkennen. Ebenfalls zu beachten ist der Massenverlust S<sub>1</sub> unterhalb von 110°C, obwohl die Binderleime nach der Hydratation bei 110°C getrocknet wurden und von der Trocknung bis zur Messung im Exsikkator aufbewahrt wurden. Die XRD- und TGA-Ergebnisse dieser Untersuchungsreihe lassen den Schluss zu, dass unter bestimmten Umständen ein hydrotalcitähnliches Al-Mg-LDH als Hydratationsprodukt der Binderleime entstehen kann. Da aber die TGA des reinen LDH nicht bekannt ist, ist eine genaue, quantitative Phasenbestimmung mit den vorliegenden Daten nicht möglich. Zum einen hat bereits die XRD den Hinweis geliefert, dass auch Brucit als Hydratationsprodukt entstehen kann, dessen thermische Zersetzung sich mit der Abbaustufe S<sub>3</sub> des LDHs überdeckt, zum anderen sind die Ausprägungen der TGA-Stufen S<sub>2</sub> und S<sub>3</sub>, abhängig von der jeweiligen Spezies des Doppelhydroxides, variabel. Tabelle 72 im Anhang 6.6 zeigt die Ergebnisse der TGA aller Binderleime. Die Diagramme 67 bis 71 illustrieren die Abhängigkeit der TGA-Stufen vom MgO-Gehalt der Binder.

Als vertikaler Fehler wurde die Messungenauigkeit der Waage im TGA-Gerät verwendet (0,02 mg). Alle anderen Einflussgrößen wie zum Beispiel Probenahmefehler oder Einwaagefehler würden sich direkt auf den MgO Gehalt der Probe auswirken, und somit nur indirekt auf den Masseverlust in der TGA Einfluss nehmen. Deshalb lassen sich diese Einflüsse besser als horizontaler Fehler darstellen. Da die Binderleime nur von Hand desagglomert wurden und in der TGA-Analyse nur 100 mg Probenmenge eingesetzt werden, wird ein horizontaler Fehler von  $\pm 15\%$  angenommen.

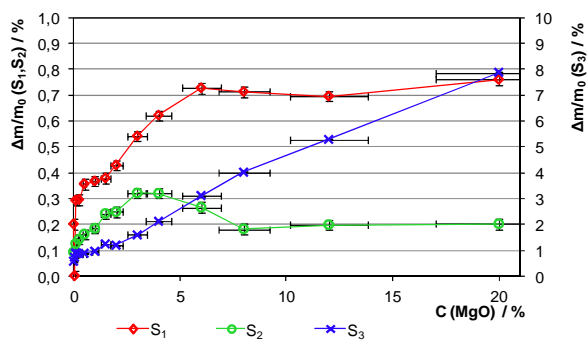


Diagramm 67:  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 500^\circ\text{C}$

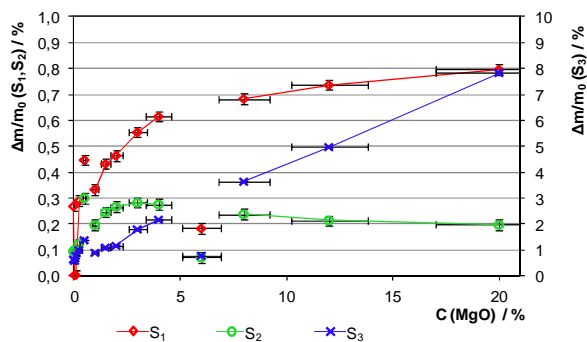


Diagramm 68:  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 700^\circ\text{C}$

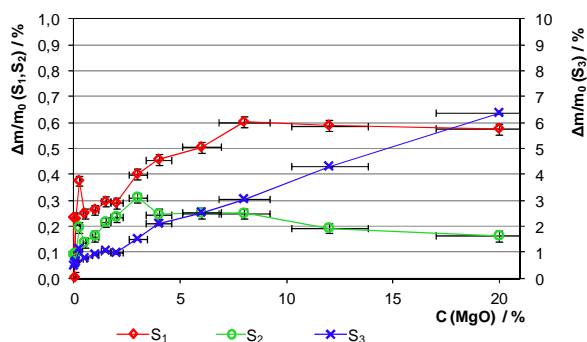


Diagramm 69:  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 900^\circ\text{C}$

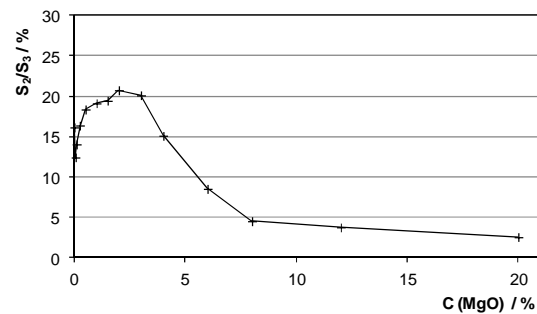


Diagramm 72:  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 500^\circ\text{C}$

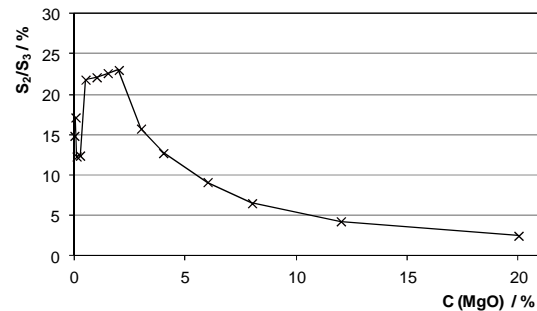


Diagramm 73:  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 700^\circ\text{C}$

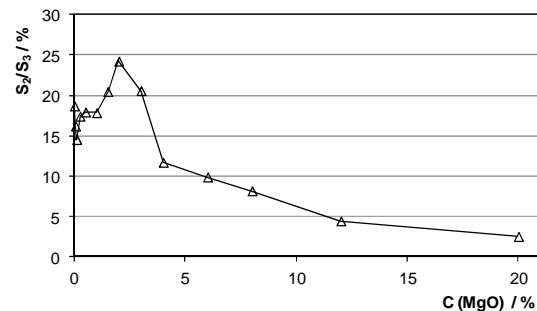


Diagramm 74:  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 900^\circ\text{C}$

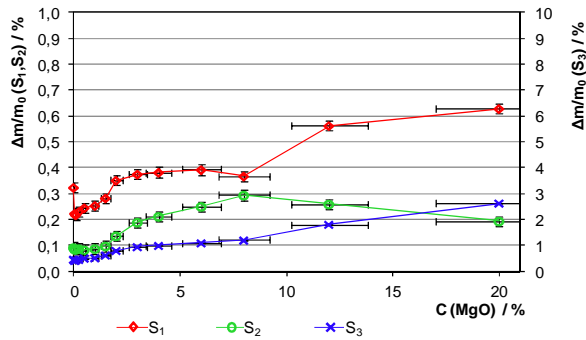


Diagramm 70:  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 1000^{\circ}\text{C}$

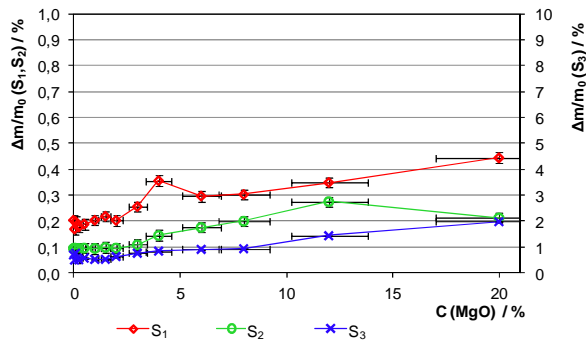


Diagramm 71:  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 1100^{\circ}\text{C}$

Diagramm 67 bis Diagramm 71: Auswertung der TGA der hydratisierten Binderleime nach den Zersetzungsstufen  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$  in Abhängigkeit von MgO-Gehalt und -Kalzinationstemperatur.

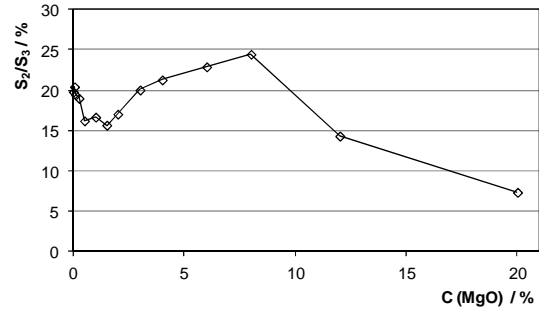


Diagramm 75:  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 1000^{\circ}\text{C}$

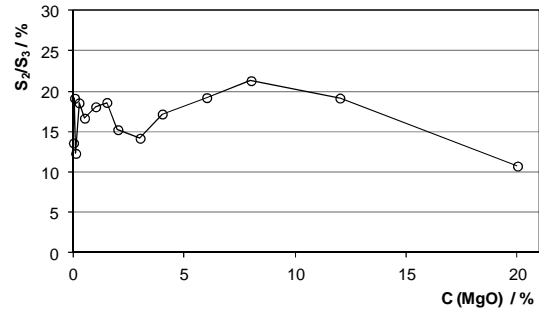


Diagramm 76:  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 1100^{\circ}\text{C}$

Diagramm 72 bis Diagramm 76: Das Verhältnis der TGA-Zersetzungsstufen  $S_2/S_3$  in Abhängigkeit von MgO-Gehalt und -Kalzinationstemperatur.

Die Stufe  $S_1$ , welche physikalisch adsorbiertes Wasser repräsentiert, zeigt folgende Abhängigkeit vom MgO-Gehalt: Der Wert steigt zunächst proportional zum MgO-Gehalt an, bis er ein Plateau erreicht und bleibt dann unabhängig vom MgO-Gehalt annähernd konstant. Bei Binderleimen, die ein reaktiveres MgO enthalten ( $\vartheta_{\text{kalz.}} \leq 900^{\circ}\text{C}$ ) wird dieses Plateau bei ca. 5 – 8 % MgO erreicht. Bei den Binderleimen, die ein unreaktiveres MgO ( $\vartheta_{\text{kalz.}} \geq 1000^{\circ}\text{C}$ ) enthalten, steigt der Massenverlust  $S_1$  der TGA bis zum maximalen MgO-Gehalt kontinuierlich an, ein Plateau wird nicht erreicht. Da die physikalische Adsorption von Wasser eine spezifische Eigenschaft von LDH ist, kann der Verlauf dieses Wertes ein Hinweis auf den LDH-Gehalt der hydratisierten Binderleime sein. Die Lagerbedingungen (Luftfeuchtigkeit, Temperatur; etc.) und die Lagerzeit der Proben im Exsikkator, nach dem Trocknen bei  $110^{\circ}\text{C}$  und vor der Durchführung der TGA, konnten aufgrund der hohen Probenanzahl weder konstant gehalten, noch dokumentiert werden. Daher soll  $S_1$  hier nicht weiter diskutiert werden. Darüber hinaus muss erwähnt werden, dass das Zwischenschichtwasser, z. B. bei extrem feinkristalliner Ausprägung des LHD auch bereits teilweise unterhalb von  $110^{\circ}\text{C}$  entweichen kann. Somit lassen sich  $S_1$  und  $S_2$  nichtmehr exakt voneinander trennen.

S<sub>2</sub> steigt in allen Diagrammen annähernd proportional zum MgO-Gehalt an, bis ein Maximum erreicht wird, um dann wieder leicht abzufallen. Der MgO-Gehalt des Maximums liegt umso höher, je höher das MgO kalziniert wurde. Der Massenverlust S<sub>2</sub> liegt im Maximum immer bei ca. 0,3 % und fällt mit höheren MgO-Anteilen des Binders nur auf ca. 0,2 % ab. Da S<sub>2</sub> eine der beiden thermischen Zersetzungsstufen von Al-Mg-LDH ist, kann davon ausgegangen werden, dass S<sub>2</sub> proportional zum LDH-Gehalt des hydratisierten Binderleimes ist. Dass der LDH-Gehalt der Binderleime nach Durchschreiten des Maximums mit höheren MgO-Gehalten wieder geringer wird, deckt sich auch mit den Ergebnissen der XRD-Analysen.

S<sub>3</sub> verläuft annähernd linear abhängig vom MgO-Gehalt und unabhängig davon ob LDH oder Brucit als dominierendes Hydratationsprodukt entsteht. Das liegt daran, dass sowohl Al-Mg-LDH, als auch Brucit einen Anteil zum Massenverlust einer hydratisierten Probe im Temperaturbereich von 190°C bis 550°C beitragen. Im Falle von Brucit ist dieser Beitrag bekannt und beträgt genau 30,8 %. Im Falle von Al-Mg-LDH kann der Massenverlust S<sub>3</sub> zwar anhand der Literaturdaten eingegrenzt, aber nicht exakt vorhergesagt werden.

Das Verhältnis S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> durchläuft ebenfalls ein Maximum, dessen MgO-Gehalt von der Reaktivität des MgO abhängt (siehe Diagramme 72 - 76). Je unreaktiver, desto mehr MgO wird benötigt, um das Maximum zu erreichen. Das Verhältnis S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> ist in keinem Bereich der Untersuchungen konstant. Mit Sicherheit kann gesagt werden, dass im Maximum der Anteil von Al-Mg-LDH an den Hydraten am größten ist. Ebenfalls sicher ist, dass bei MgO-Gehalten oberhalb des Maximums Brucit in relevanter Menge auftritt und der Anteil des Brucit stärker steigt, als der des LDH. Im Maximum liegt das Verhältnis S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> weit unterhalb des theoretischen Maximums von 48,7 %, also dem S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub>-Verhältnis von reinem, synthetischem Hydrotalcit nach z. B. Pesic *et al.* [Pes1992]. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen: Entweder es liegt bereits an diesem Punkt ein relevanter Anteil Brucit vor oder es liegt ein reines LDH mit niedrigem S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub>-Verhältnis wie z.B. ein Al-armes Hydrotalcit nach Miyata *et al.* [Miy1980] vor. Mit den bislang gewonnenen Informationen kann nicht gesagt werden, welcher dieser Erklärungsansätze zutrifft, oder ob sogar beide zutreffen. Der Kurvenverlauf spricht gegen die These, dass ein Al-armes LDH vorliegt. Mit steigendem MgO-Gehalt wird das S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub>-Verhältnis der untersuchten Binderleime größer, bis es ein Maximum erreicht. In den Untersuchungen von Miyata *et al.* aber wird dieses Verhältnis im Bereich der Al-Armen Zusammensetzung mit steigendem MgO-Gehalt kleiner.

## Quantitative Bestimmung des Hydratgehaltes einer hydratisierten Probe mit Hilfe der TGA-Daten

Die Kristallstruktur des Hydrotalcit-ähnlichen Doppelhydroxides, das bei der Hydratation der Binder entsteht, kann mit den vorliegenden TGA- und XRD-Daten nicht genau aufgeklärt werden. Allerdings kann eine Berechnung des Hydratphasenbestandes einer hydratisierten Probe anhand der TGA-Daten erfolgen, vorausgesetzt, es wird folgende idealisierte Zusammensetzung der Probe angenommen:

- Die Probe enthält neben Al-Mg-LDH und Brucit keine weiteren Hydrate oder andere Substanzen, die sich unterhalb von 550°C unter Massenverlust thermisch zersetzen.
- Die Probe enthält im speziellen keine Form von Aluminiumhydroxiden. Die verschiedenen Formen von Aluminiumhydroxid würden sich je nach Typ zwischen 200°C und 400°C zersetzen und sich somit mit den Zersetzungsstufen von LDH überlagern. Es wird angenommen, die gesamte Menge des für die Hydratation zur Verfügung stehenden Aluminiumoxides zu Al-Mg-LDH ungesetzt wurde.
- Als Al-Mg-LDH liegt genau eine der in Tabelle 26 beschriebenen Substanzen vor, sodass deren TGA-Stufen  $S_2$  und  $S_3$  der Literatur entnommen werden können.

Tabelle 26: TGA, der idealen, theoretischen Hydratationsprodukte der Binderleime ausgewertet nach den Zersetzungsstufen  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$

<b><u>Bezeichnung</u></b>	<b><u><math>\frac{\Delta m}{m_0}</math> (25°C-110°C) (<math>S_1</math>)</u></b>	<b><u><math>\frac{\Delta m}{m_0}</math> (110°C-9<sub>b</sub>) (<math>S_2</math>)</u></b>	<b><u><math>\frac{\Delta m}{m_0}</math> (9<sub>b</sub>-550°C) (<math>S_3</math>)</u></b>	<b><u>Quelle</u></b>
Ht-LDH <sup>1</sup>	0	14,6%	30%	[Pes1992]
Mg-Ht <sup>2</sup>	n.a.	7,1%	30%	[Miy1980]
Al-Ht <sup>3</sup>	n.a.	12,1%	30%	[Miy1980]
Brucit	0	0	30,8%	Berechnet*

<sup>1</sup>Hydrotalcite-like Layered Double Hydroxide, dry

<sup>2</sup>Magnesiumreicher Hydrotalcit ( $x = 0,1$ )

<sup>3</sup>Aluminiumreicher Hydrotalcit ( $x=0,45$ )

Berechnet\*: Der Masseverlust bei der Dehydratation von  $Mg(OH)_2$  wurde anhand der Reaktionsgleichung berechnet

Dann ist die Konzentration von LDH in der Probe ( $C(LDH)$ ) proportional zum Massenverlust  $S_2$  der Probe ( $S_{2;P}$ ). Der Proportionalitätsfaktor ist der Kehrwert des Massenverlustes  $S_2$  des reinen LDH und abhängig davon, welches LDH angenommen ( $S_{2;LDH;Ann}$ ) wird (siehe Tabelle 26). Es gilt Gleichung 21:

$$C(LDH) = \frac{S_{2;P}}{S_{2;LDH;Ann}} \quad (\text{Gl. 21})$$

Da die Konzentration von Brucit in der Probe ( $C(\text{Bru})$ ) nur anhand des Massenverlustes  $S_3$  der Probe ( $S_{3;P}$ ) bestimmt werden kann,  $S_{3;P}$  sich aber aus der Überlagerung der thermischen Zersetzung von LDH ( $S_{3;LDH;Ann}$ ) und Brucit ( $S_{3;Bru}$ ) zusammensetzt, muss zunächst der Anteil des in der Probe enthaltenen LDH ( $S_{3;P;LDH}$ ) am Massenverlust  $S_3$  der Probe ( $S_{3;P}$ ) bestimmt werden.

$$S_{3;P;LDH} = S_{3;LDH;Ann} \times C(LDH) \quad (\text{Gl. 22})$$

Um  $C(\text{Bru})$  aus  $S_{3;P}$  zu berechnen muss  $S_{3;P}$  um den LDH-Anteil bereinigt werden.

$$C(\text{Bru}) = \frac{S_{3;P} - (S_{3;LDH;Ann} \times C(LDH))}{S_{3;Bru}} \quad (\text{Gl. 23})$$

Inwiefern die oben genannten, idealisierenden Annahmen der Wahrheit entsprechen, oder wie nah sie an der Realität liegen, wird im Folgenden anhand der Berechnungsergebnisse diskutiert.

Unabhängig davon, welches LDH angenommen wird und bei welcher Temperatur das Magnesiumoxid kalziniert worden ist, haben alle Kurven (Diagramme 77 - 82) den gleichen charakteristischen Verlauf:

- Der LDH-Gehalt steigt im Bereich geringer MgO-Gehalte annähernd linear an bis zum Erreichen eines Maximums.
- In demselben Bereich steigt der Brucitgehalt nur schwach bis gar nicht.
- Im Bereich von MgO-Gehalten oberhalb des LDH-Maximums steigt der Brucitgehalt sehr viel stärker an.
- Der MgO-Gehalt, bei dem das LDH-Maximum auftritt, fällt in fast allen Fällen exakt mit dem MgO-Gehalt zusammen, an dem sich die Steigung der Brucitkurve signifikant ändert.



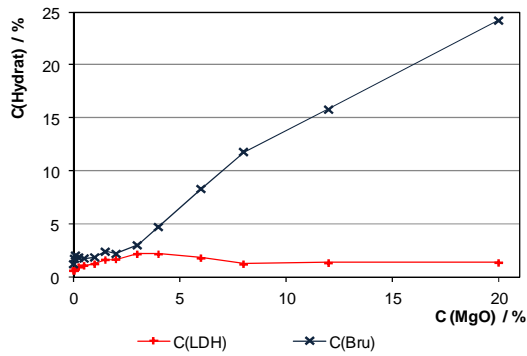


Diagramm 77:  
 $\vartheta_{\text{kalz.}} = 500^{\circ}\text{C}$   
 Modell: Ht-LDH

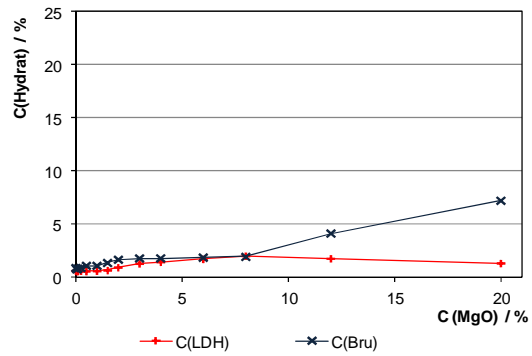


Diagramm 78:  
 $\vartheta_{\text{kalz.}} = 1000^{\circ}\text{C}$   
 Modell: Ht-LDH

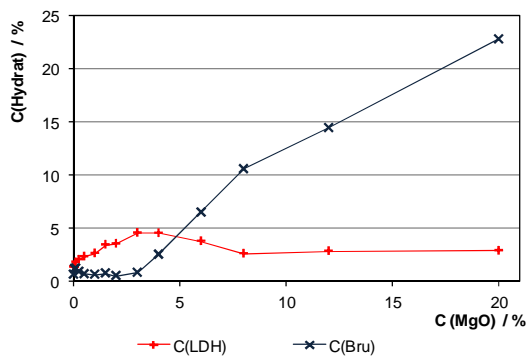


Diagramm 79:  
 $\vartheta_{\text{kalz.}} = 500^{\circ}\text{C}$   
 Modell: Mg-Ht

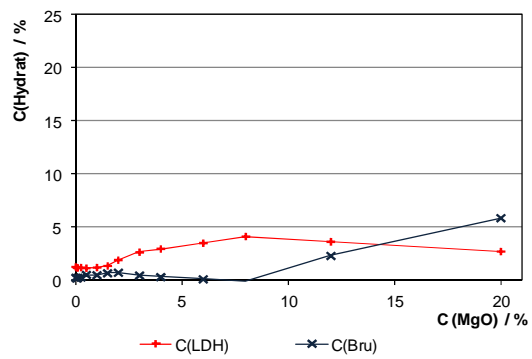


Diagramm 80:  
 $\vartheta_{\text{kalz.}} = 1000^{\circ}\text{C}$   
 Modell: Mg-Ht

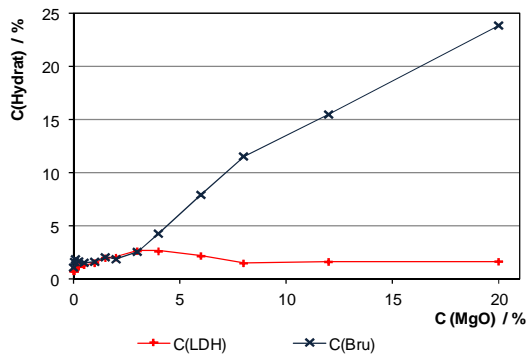


Diagramm 81:  
 $\vartheta_{\text{kalz.}} = 500^{\circ}\text{C}$   
 Modell: Al-Ht

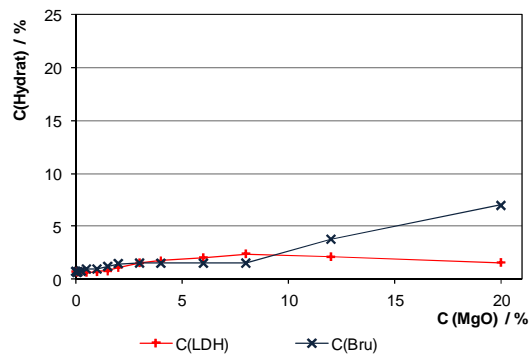


Diagramm 82:  
 $\vartheta_{\text{kalz.}} = 1000^{\circ}\text{C}$   
 Modell: Al-Ht

Diagramm 77 - Diagramm 82: Theoretischer LDH- und Brucitgehalt der hydratisierten Binderleime in Abhängigkeit von MgO-Gehalt und -Kalzinationstemperatur, unter der Annahme es liege Ht-LDH nach Pesic *et al.* [Pes1992], Mg-Ht nach Miyata [Miy1980] oder Al-Ht nach Miyata [Miy1980] vor.

Wie sich die Modelle unterscheiden, wird deutlich, wenn im Bereich niedriger MgO-Gehalte bis zum LDH-Maximum die kalkulierten Brucit-Gehalte mit den kalkulierten LDH-Gehalten verglichen werden.

- Ht-LDH:

Im gesamten Bereich ist der Brucit-Gehalt höher, als der LDH-Gehalt. Auch ist die Zunahme des Brucit-Gehaltes mit steigendem MgO-Gehalt stärker als die Zunahme des LDH-Gehaltes. Vergleicht man diese Indikation mit den XRD-Ergebnissen, bestätigt sich zwar die Aussage, dass der LDH-Gehalt nach Erreichen eines Maximums wieder abnimmt, jedoch ergibt sich ein Widerspruch darin, dass die XRD-Daten ein schlagartiges Auftreten von Brucit nach überschreiten des LDH-Maximums darstellen, die TGA-Daten aber eine stetige Zunahme des Brucit-Gehaltes signalisieren.

- Mg-Ht:

Bei niedrigen MgO-Gehalten liegt nur ein sehr geringer Brucitgehalt vor, der mit steigendem MgO-Gehalt zunächst nicht zunimmt. Der LDH-Gehalt hingegen steigt annähernd linear bis zum Erreichen des LDH-Maximums an. Das Modell Mg-Ht liefert die höchsten theoretischen LDH-Gehalte im Maximum. Sie liegen, unabhängig davon, bei welcher Temperatur das Magnesiumoxid kalziniert wurde, zwischen 4 % und 5 %. Oberhalb des LDH-Maximums steigt der Brucitgehalt stark an. Diese Ergebnisse decken sich sehr gut mit den XRD-Daten.

- Al-Ht:

Nach diesem Modell sind die Brucitgehalte und die LDH-Gehalte bei MgO-Gehalten unterhalb des LDH-Maximums annähernd gleich. Erst nach Überschreiten des LDH-Maximums steigt der Brucitgehalt stärker an. Auch diese Ergebnisse stehen nicht im Einklang mit den XRD-Daten, da diese indizieren, dass eine signifikante Menge Brucit erst dann entsteht, wenn der LDH-Gehalt wieder zurückgeht.

Diese Argumentation lässt den Schluss zu, dass in den hydratisierten Proben wahrscheinlich nicht das ideale, hydrotalcitähnliche LDH nach Pesic *et al.* [Pes1992] vorliegt, sondern eher eine der Verbindungen nach Miyata *et al.* [Miy1980]. Betrachtet man hierzu noch die Erkenntnis, dass ab Überschreitung eines bestimmten MgO-Gehaltes Brucit als zweites, bzw. alternatives Hydratationsprodukt entsteht, kann davon ausgegangen werden, dass es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um den magnesiumreichen Hydrotalcit (siehe Mg-Ht in Tabelle 26) handelt.

### Quantitative Bestimmung des LDH-Gehaltes der hydratisierten Binderleime, bezogen auf ihren $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt

In Diagramm 83 sind die LDH-Ausbeuten bezogen auf den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Binderleime wiedergegeben, was einen Rückschluss auf den Reaktionsgrad des Aluminiumoxides zulässt. Da obige Argumentation den Schluss zulässt, dass das LDH in Form von Mg-Ht nach Miyata *et al.* [Miy1980] vorliegt, wurde nur dieses Modell für die Berechnung der Daten angewandt.

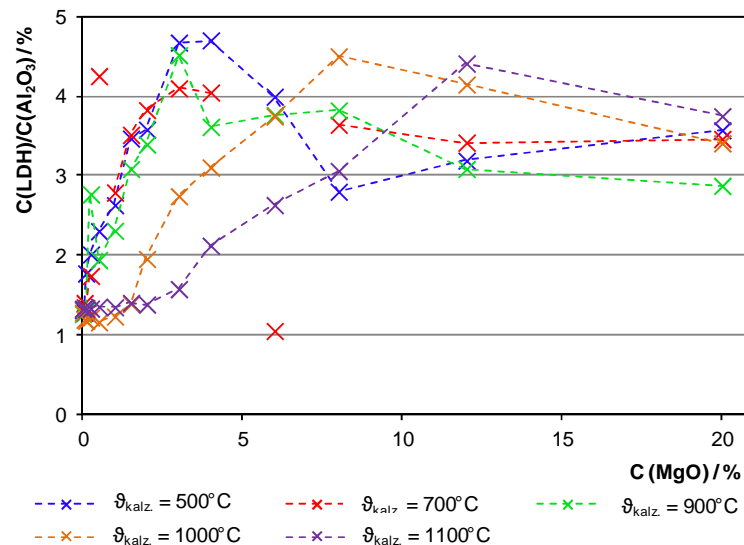


Diagramm 83: Mg-Ht-Gehalte der Binderleime in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur und Konzentration des MgO

Es ist zu erkennen, dass auch in dieser Betrachtung die LDH-Ausbeute nach Überschreiten eines Maximums wieder geringfügig abnimmt. Das bedeutet, dass bei höherem MgO-Gehalt des Binderleimes der Reaktionsgrad des Aluminiumoxides zurückgeht. Eine naheliegende Erklärung wäre, dass der Brucit, der sich bei einem Überangebot an MgO bildet, früher entsteht als LDH und somit einen Passivierungseffekt herbeiführt, der eine weitere LDH-Bildung inhibiert.

Unabhängig vom Kalzinationsgrad des MgO bildet sich im Optimum immer dieselbe Menge LDH, selbst unter Verwendung des bei  $500^\circ\text{C}$  gebrannten, hochreaktiven MgO bildet sich zunächst kein Brucit. Das bedeutet, dass unterhalb des LDH-Maximums kein Passivierungseffekt vorzuliegen scheint, der die Verfügbarkeit von Aluminationen beeinflusst. Dies lässt wiederum den Schluss zu, dass die für die LDH-Bildung relevanten Aluminationen trotz des Vorliegens der relativ unreaktiven  $\alpha$ -Phase verhältnismäßig schnell in die Lösung übergehen. Es scheint also ein reaktiver Anteil an Aluminationen in dem verwendeten  $\alpha$ -Aluminiumoxid vorzuliegen, der für das verwendete Ausgangsmaterial charakteristisch, und für die maximal erzielbare LDH-Ausbeute entscheidend ist.

### Fehlerbetrachtung zu den berechneten LDH-Gehalten

Allein der Messfehler der Waage im TGA-Gerät verursacht bei den Proben mit maximalem LDH-Gehalt immer noch eine Ungenauigkeit in der Bestimmung des LDH-Gehaltes von  $\pm 6 \%$ . Bei geringeren LDH-Gehalten ist der Fehler entsprechend größer. Nicht zu vernachlässigen sind allerdings zwei weitere Phänomene, die ihren Ursprung in der Interpretation der TGA-Daten haben:

Zum einen existiert bei der thermischen Zersetzung von Hydraten ein Korngrößeneffekt, der dazu führt, dass besonders feinkristalline, z.B. nanokristalline Hydrate sich bereits bei niedrigeren Temperaturen zersetzen können. Es kann im vorliegenden System nicht ausgeschlossen werden, dass die Größe der LDH-Kristalle im Nanometerbereich liegt. Daher ist es möglich, dass die Zersetzungsstufe  $S_2$  bereits unterhalb von  $110^\circ\text{C}$  einsetzt. Somit besteht die Möglichkeit, dass ein Teil von  $S_1$ , der für die quantitative Phasenbestimmung völlig ignoriert wurde, in Wahrheit Zwischenschichtwasser des LDH indiziert und somit zu  $S_2$  gehört.

Zum anderen muss festgestellt werden, dass auch nicht der gesamte Masseverlust im Temperaturbereich zwischen  $110^\circ\text{C}$  und  $190^\circ\text{C}$  durch das Zwischenschichtwasser eines LDH verursacht werden muss. Dies wird deutlich, wenn man sich die Proben betrachtet, die überhaupt kein MgO enthalten. Diese Proben zeigen einen Masseverlust  $S_2$  von ca.  $0,1 \%$ . Neben LDH kann auch chemisorbiertes Oberflächenwasser bzw. chemisorbierte  $\text{OH}^-$ -Ionen auf den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und MgO-Partikeln zu  $S_2$  beitragen.

Nimmt man vereinfachender Weise für die letzteren beiden Fehler  $1/3$  an, summiert sich dies mit der o.g. Messungenauigkeit auf  $\pm 40 \%$ .

### Vergleich zwischen den XRD- und TGA-Daten

Die auf den vorherigen Seiten diskutierten Methoden, die zur Ermittlung des MgO-Gehaltes der maximalen LDH-Ausbeute herangezogen wurden, werden im Folgenden einander gegenübergestellt.

- XRD: Der LDH-Peak bei  $11,2^\circ < 2\theta < 11,66^\circ$  lässt zwar keine quantitative Phasenbestimmung zu, eignet sich aber, um den MgO-Gehalt zu bestimmen, bei dem der o.g. LDH-Peak am stärksten ausgeprägt, die LDH-Ausbeute also maximal ist.

- TGA S<sub>2</sub>: Dieser Messwert kann unter Einschränkungen (vgl. Seite 114) zur quantitativen Phasenbestimmung herangezogen werden. Somit sind die mit diesem Wert ermittelten MgO-Gehalte der maximalen LDH-Ausbeute am vertrauenswürdigsten.
- S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub>: Der MgO-Gehalt, bei dem dieses TGA-Stufenverhältnis maximal ist, sagt nicht unbedingt aus, dass dort auch der höchste LDH-Gehalt vorliegt.

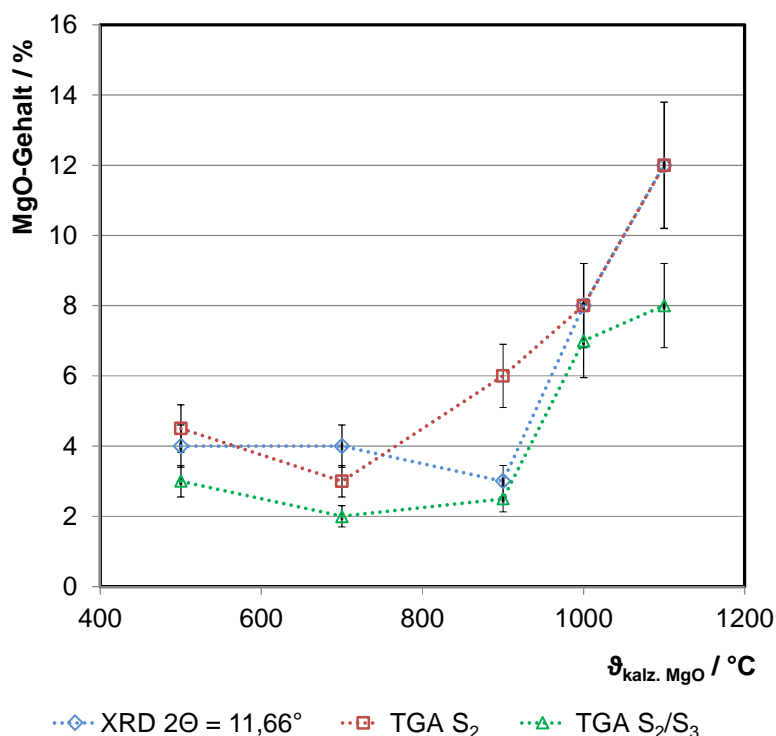


Diagramm 84: Die zur Erzielung der maximalen LDH-Ausbeute nötigen MgO-Gehalte in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur des MgO und der Bestimmungsmethode

Diagramm 84 illustriert die mit diesen drei Methoden ermittelten, charakteristischen MgO-Gehalte. Zum einen wird in dieser Auswertung erkennbar, dass im Temperaturbereich von 500°C bis 900°C annähernd derselbe MgO-Gehalt nötig ist, um die maximale LDH Ausbeute zu erzielen. Erst bei Kalzinationstemperaturen zwischen 900 und 1100°C ist zu erkennen, dass bei geringerer Reaktivität mehr MgO benötigt wird, um die maximale LDH-Ausbeute zu erzielen. Dieses Ergebnis lässt annehmen, dass sich die hohe Reaktivität des Magnesiumoxides bei Kalzination im Temperaturbereich zwischen 500°C und 900°C nur geringfügig ändert und erst bei Kalzination oberhalb von 900°C signifikant abnimmt. Bestätigt wird diese Annahme auch durch die Bestimmung der Abbindezeit der Binderleime mit 4 % MgO. Auch bei dieser Untersuchung ändert sich die Abbindezeit bei Kalzination des MgO zwischen 500°C und 900°C nur unwesentlich. Die Magnesiumoxide, die bei 500°C und

700°C kalziniert wurden, zeigen in der Glühverlustmessung, dass sie immer noch einen gewissen Anteil OH<sup>-</sup>-Ionen, bzw. CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen enthalten. Es kann angenommen werden, dass diese der Grund dafür sind, dass die niedrig kalzinierten Magnesiumoxide weniger reaktiv sind, als ihre hohe spezifische Oberfläche vermuten lässt. Zum anderen zeigt das Stufenverhältnis S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> sein Maximum durchweg bei geringeren MgO-Gehalten als die anderen beiden Methoden, die einen quantitativen Rückschluss auf den LDH-Gehalt erlauben. Das kann zwei Gründe haben:

Wenn eine der Annahmen auf Seite 114 zutrifft, dann kann postuliert werden, dass ein signifikanter Brucitanteil bereits bei MgO-Gehalten unterhalb des LDH-Maximums entsteht. Treffen diese Annahmen nicht zu, kann die frühere Abnahme des S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub>-Verhältnisses darin begründet sein, dass die Zusammensetzung des LDH bei verschiedenen MgO-Gehalten nicht dieselbe ist und sich nur in der Nähe des LDH-Maximums der von Miyata *et al.* [Miy1980] beschriebene aluminiumarme Hydrotalcit (Mg-Ht) ausbildet, bei dem die TGA Stufe S<sub>2</sub> *per se* geringer ausgeprägt ist, als bei den auf Seite 114 beschriebenen Varietäten des LDH.

In Diagramm 85 sind die Masseverluste S<sub>2</sub> der hydratisierten Binderleime dargestellt, die bei der jeweiligen Kalzinationstemperatur des MgO die maximale LDH-Ausbeute liefern. In Diagramm 86 sind dieselben Werte, bezogen auf den Aluminiumoxidgehalt der Binderleime dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Masseverluste annähernd dieselben sind, unabhängig davon, wie reaktiv das Magnesiumoxid ist. Das liefert über den Einfluss der Reaktivität des Magnesiumoxides die Erkenntnis, dass bei geringerer Reaktivität nur mehr MgO benötigt wird, um dasselbe Reaktionsergebnis zu erreichen. Über die Reaktivität des Aluminiumoxides liefert es die Erkenntnis, dass unter den Bedingungen dieser Untersuchungsreihe das Aluminiumoxid der limitierende Faktor ist. Unabhängig von der Reaktivität des Reaktionspartners MgO wurde exakt dieselbe Menge Reaktionsprodukt erzeugt. Diagramm 87 illustriert abschließend die Zusammenfassung dieser Untersuchung: Wahrscheinlich liegt im LDH-Maximum magnesiumreicher Hydrotalcit nach Miyata [Miy1980] vor. Der LDH-Gehalt der hydratisierten Binderleime konnte nur mit einer gewissen Ungenauigkeit bestimmt werden und liegt im Maximum zwischen 2,5 % und 6 %.

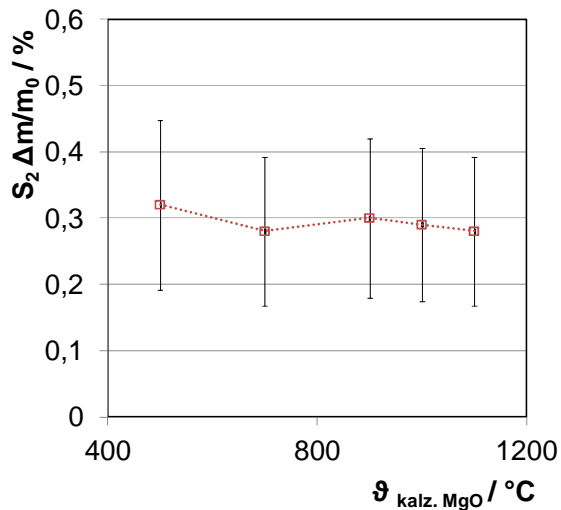


Diagramm 85: Maximaler Masseverlust  $S_2$  der Binderleime im Fall der maximalen LDH-Ausbeute in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur des verwendeten MgO

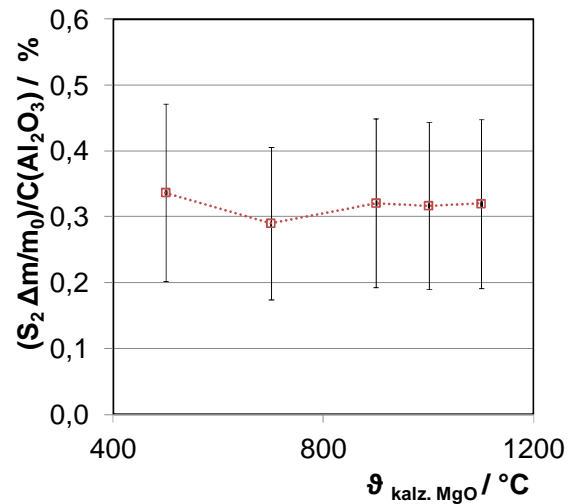


Diagramm 86: Maximaler Masseverlust  $S_2$  der Binderleime im Fall der maximalen LDH-Ausbeute in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur des verwendeten MgO, bezogen auf den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Binderleime

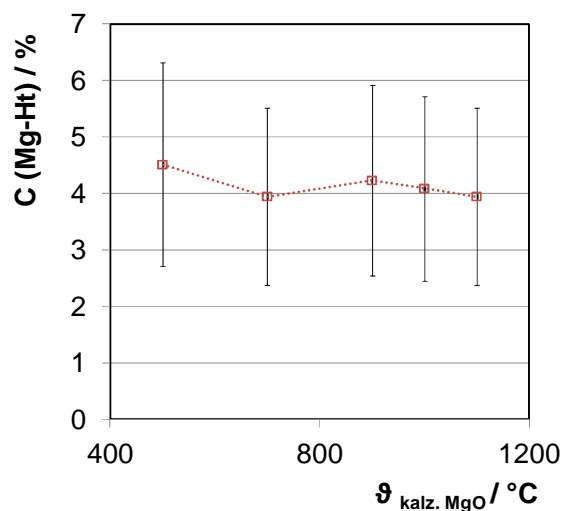


Diagramm 87: Maximaler Mg-Ht-Gehalt der Binderleime im Fall der maximalen LDH-Ausbeute in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur des verwendeten MgO

### Mikroskopische Untersuchung der Hydratationsprodukte

Für die Untersuchungen am FESEM wurden drei Binderleime herangezogen, die das bei 900°C kalzinierte Magnesiumoxid enthielten. Es wurden die MgO-Gehalte 0 % (kein zu erwartendes Hydratationsprodukt), 3 % (maximaler LDH-Gehalt) und 20 % (maximaler Brucitgehalt) ausgewählt (siehe Abbildungen 22 - 24). Die FESEM-Aufnahmen zeigen, dass die Aluminiumoxidkristalle in dem Binderleim mit maximaler LDH-Ausbeute (Abbildung 23) nahezu dicht mit ca. 50 nm feinen LDH-Kristallen überzogen sind. Die ursprünglichen Aluminiumoxidpartikel sind aber noch zu erkennen, da die Hydratschicht nur sehr dünn ist. In

dem Binderleim mit maximaler Brucit- ausbeute (siehe Abbildung 24) sind deutlich größere, tafelförmige Kristallite zu erkennen. Es hat sich keine dichte Hydratschicht ausgebildet, sondern ein poröses Gefüge mit Kartenhausstruktur. Ob die Brucitkristalle vermehrt auf Aluminiumoxid- oder Magnesiumoxidpartikeln entstanden sind, ist aufgrund des hohen Hydratgehaltes nicht mehr zu erkennen.

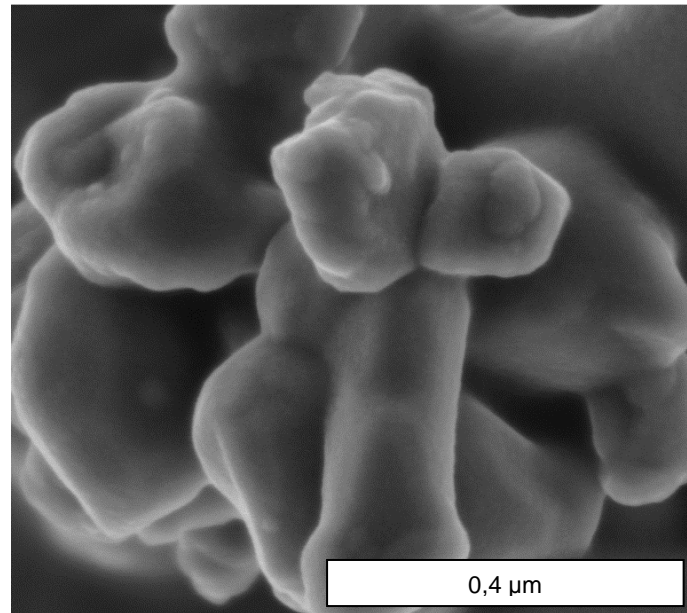


Abbildung 22: FESEM-Aufnahme des hydratisierten Binderleimes, ohne Magnesiumoxid

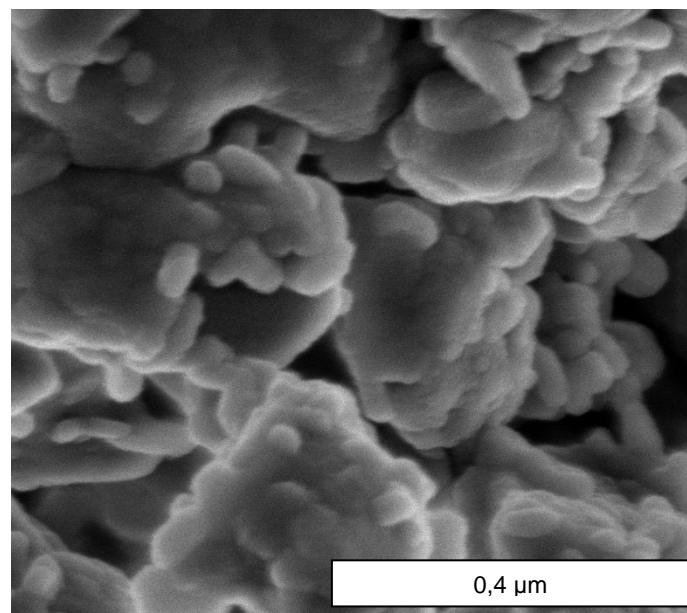


Abbildung 23: FESEM-Aufnahme des hydratisierten Binderleimes mit 3 % des Magnesiumoxides, das bei 900°C kalziniert wurde



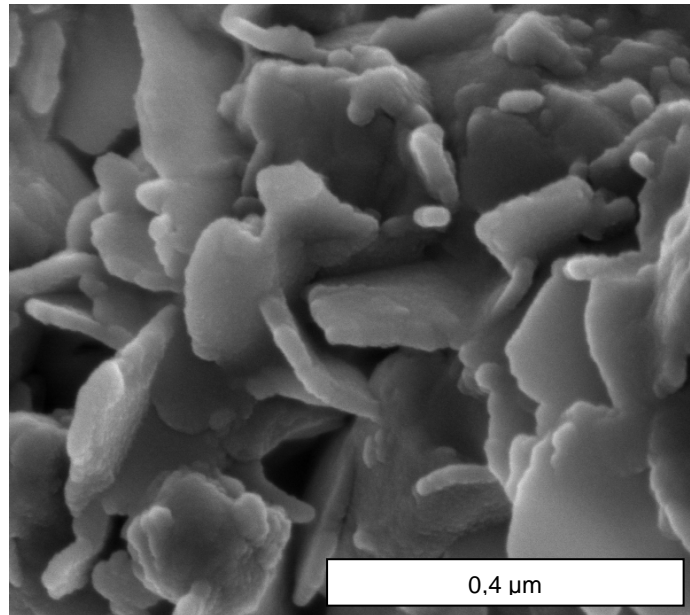


Abbildung 24: FESEM-Aufnahme des hydratisierten Binderleimes mit 20 % des Magnesiumoxides, das bei 900°C kalziniert wurde

### Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Reaktivität der Magnesiumoxidkomponente des alternativen Bindemittels durch Kalzination bei verschiedenen Temperaturen variiert und ihr Einfluss auf die Abbindezeit von Binderleimen und den Hydratgehalt der abgebundenen Proben untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass der Abbindemechanismus des Bindemittels bei Variation der MgO-Reaktivität unverändert bleibt und sich allein  $C(\text{MgO}_{\text{krit.}})$  umgekehrt proportional zur Reaktivität des Magnesiumoxides verändert. Wenn  $C(\text{MgO}_{\text{krit.}})$  angewendet wird, entsteht unabhängig von der Reaktivität des Magnesiumoxides immer dieselbe Menge LDH während der Hydratation. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass die Verfügbarkeit von Aluminationen in der Porenlösung des Binderleimes die LDH-Ausbeute limitiert. Die thermogravimetrische Analyse der hydratisierten Binderleime lässt den Schluss zu, dass niemals allein LDH als Hydratationsprodukt entsteht, sondern dass immer auch ein geringer Brucitanteil bei der Hydratation entsteht. Durch die Auswahl eines Magnesiumoxides mit relativ hoher Reaktivität kann ein Bindemittel entwickelt werden, welches die Herstellung eines möglichst reinen Korundbetons erlaubt, während die Auswahl eines relativ unreaktiven Magnesiumoxides die Herstellung eines Spinell bildenden Betons ermöglichen würde.

## **4.2.2. Einfluss der Reaktivität von $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf die Hydratation von Reaktivtonerde-Magnesia-Mischungen**

### Ziel

In den vorangegangenen Kapiteln hat sich sukzessive die Erkenntnis entwickelt, dass die Reaktivität oder der reaktionsfähige Anteil des Aluminiumoxides in dem alternativen Bindersystem die bestimmende Größe ist, welche die maximal erreichbare Ausbeute an LDH beeinflusst, und, dass LDH im Gegensatz zu Brucit das bevorzugte Hydratationsprodukt ist. Daher wird die folgende Versuchsreihe mit dem Ziel angelegt, die Reaktivität der Aluminiumoxidkomponente in Binderleimen, die den in Kapitel 4.2.1. verwendeten ähneln, signifikant zu modifizieren. Somit soll der Einfluss der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Reaktivität auf die maximal erreichbare LDH-Ausbeute in hydratisierten Binderleimen aufgedeckt werden. Die Reaktivität des Aluminiumoxides wird auf zweierlei Art beeinflusst, nämlich einerseits durch Kalzination eines Aluminiumhydroxides bei verschiedenen Temperaturen und andererseits durch Kalzination von unterschiedlich reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohstoffen bei derselben Temperatur. Während die erste Methode hauptsächlich das Maß der spezifischen Oberfläche beeinflusst, wird mit der zweiten Methode das Ziel verfolgt, einen deutlichen Einfluss auf die Dichte der reaktiven Zentren auf der Oberfläche der Korundkristalle auszuüben. Am deutlichsten unterscheiden sich die Rohstoffe in ihrem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt.

### Durchführung

Die Binder werden aus nur einer Aluminiumoxidkomponente, Magnesiumoxid und TNC hergestellt. Da in Kapitel 4.2.1. gezeigt wird, dass die Reaktivität der Magnesiumoxidkomponente nicht relevant für die maximale LDH-Ausbeute ist, wird die kommerzielle MgO-Qualität  $\text{MgO}_{\text{caust}}$  (siehe Tabelle 51 in Anhang 6.2) für die weiteren Versuche verwendet. Der TNC-Gehalt von 0,4 % wird im Vergleich zu den vorher beschriebenen Untersuchungen nicht verändert. Als Aluminiumoxidkomponente werden zwei kommerzielle Aluminiumoxide (RTE 1 und RTE 3; siehe Tabelle 49 in Anhang 6.2) der Firma Nabaltec AG verwendet, die unterschiedlich reaktiv und bis zur Primärkorngröße aufgemahlen sind. Neben den kommerziell verfügbaren Aluminiumoxiden werden zwei Gruppen von synthetischen Aluminiumoxiden hergestellt, die sich entweder nur in der

Kalzinationstemperatur oder in ihrer chemischen Reinheit unterscheiden. Für die erste Gruppe wird ein Böhmitpulver der Firma Nabaltec AG (Actilox 200 SM) bei 1000°C, 1240°C, 1480°C und 1720°C für 10 h im Aluminiumoxidgegel kalziniert ( $A_{B\ddot{o}1000^{\circ}C}$ ,  $A_{B\ddot{o}1240^{\circ}C}$ ,  $A_{B\ddot{o}1480^{\circ}C}$ ,  $A_{B\ddot{o}1720^{\circ}C}$ ). Für die zweite Gruppe werden ein Hydrargillitpulver (Apyral 200 SM, Nabaltec AG) ein Böhmitpulver (Actilox 200 SM, Nabaltec AG) und ein hochreines  $\gamma$ -Aluminiumoxid (Aeroxid Alu C, Evonik) bei 1240°C unter sonst gleichen Bedingungen kalziniert ( $A_{Hy1240^{\circ}C}$ ,  $A_{B\ddot{o}1240^{\circ}C}$ ,  $A_{Ga1240^{\circ}C}$ ). Alle synthetischen Aluminiumoxide werden nach der Kalzination in einer Planetenkugelmühle (PM100, Retzsch) trocken für 10 Minuten gemahlen, um durch die Kalzination bedingte Aggregate zu zerstören und einen Binder mit möglichst geringem Anmachwasserbedarf herstellen zu können. Diagramm 88 illustriert die Systematik, nach der sich die verwendeten Aluminiumoxide in ihrem Kalzinationsgrad und ihrer Reinheit unterscheiden.

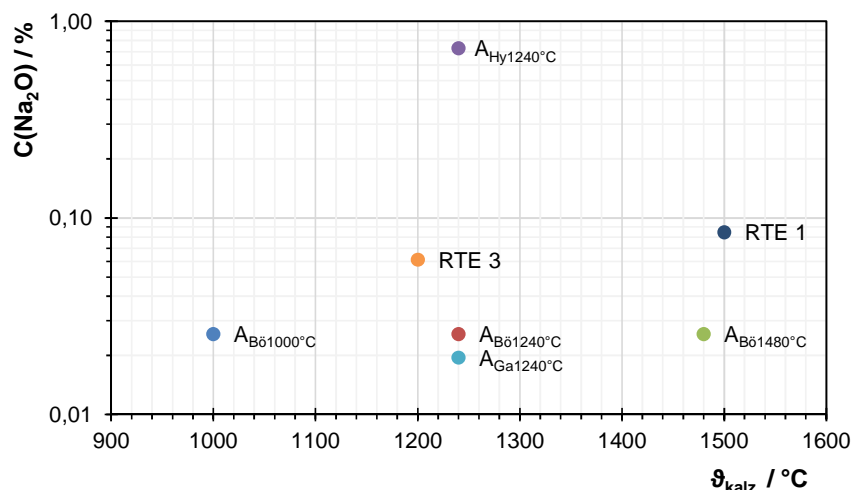


Diagramm 88: Systematik der untersuchten Aluminiumoxide in den Größen Kalzinationstemperatur ( $\theta_{kalz.}$ ) und  $Na_2O$ -Gehalt

An den unkalzinierten Ausgangsmaterialien und an den Aluminiumoxiden werden die Korngrößenverteilung und die spezifische Oberfläche sowohl mittels Lasergranulometrie, als auch mit Hilfe der BET-Methode, bestimmt. Der Glühverlust wird nur an den unkalzinierten Ausgangsstoffen gemessen. Am Glührückstand wird die chemische Zusammensetzung (nur Kationen) bestimmt. Zusätzlich werden die kalzinierten und gemahlenen Aluminiumoxide mittels REM und  $NH_3$ -TPD charakterisiert.  $C(MgO_{krit.})$  wird für  $MgO_{caust}$  und RTE 3 bei 4 % angenommen. Da in dieser Versuchsreihe eine Erhöhung der  $Al_2O_3$ -Reaktivität angestrebt wird, werden die Binderleime jeweils mit 2,7 %, 4 %, 6 %, und 9 %  $MgO$  angesetzt. So soll  $C(MgO_{krit.})$  ermittelt werden, selbst wenn das Aluminiumoxid signifikant reaktiver ist, als RTE 3. Von den Binderleimen mit 4 %  $MgO$  werden Anmachwasserbedarf und Abbindezeit bestimmt. Die Binderleime werden, je nach Wasserbedarf mit 18 % - 28 % Wasser in einem

Intensivmischer (EL1, Maschinenfabrik Gustav Eirich) für 10 min mit einer Werkzeuggeschwindigkeit von 300 U/min gemischt. Die weitere Hydratation, Trocknung und Präparation der Binderleime erfolgt, wie in Kapitel 4.2.1. (siehe Anhang 6.6.) beschrieben.

### Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 27 demonstriert die physikalischen Eigenschaften der unkalzinierten Ausgangsstoffe und deren Glühverlust. Das Böhmitpulver ist deutlich feiner, als das Hydrargillitpulver. In der Lasergranulometrie erscheint das  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver am größten, obwohl es laut Herstellerangaben mit einem  $D_{50}$ -Wert von 150 nm signifikant feiner sein sollte, als die beiden anderen Pulver. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Messverfahren der Lasergranulometrie für derart feine Pulver nicht geeignet ist. Die drei Ausgangsstoffe wurden gezielt ausgewählt, damit nach der Kalzination möglichst feine  $\alpha$ -Aluminiumoxide resultieren, die sich signifikant in der Reinheit unterscheiden, was in Tabelle 27 verdeutlicht wird. Das kalzinierte Hydrargillitpulver weist vor allem den annähernd dreißigfachen  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt der anderen beiden Pulver auf. Auch der  $\text{CaO}$ -Gehalt des Hydrargillitpulvers ist im Vergleich zu dem Böhmitpulver signifikant erhöht. Das  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver resultiert nach der Kalzination in der höchsten Reinheit. Im Vergleich zu dem Böhmitpulver weist das  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver in allen Kationen, außer Natrium, signifikant niedrigere Werte auf. Die beiden kommerziellen Aluminiumoxide besitzen eine annähernd identische chemische Zusammensetzung und weisen einen Reinheitsgrad auf, der zwischen dem kalzinierten Böhmit und dem kalzinierten Hydrargillit liegt. Die physikalischen Eigenschaften der kalzinierten und gemahlenen Aluminiumoxide sind in Tabelle 28 dargestellt. Das Böhmitpulver, das bei  $1720^\circ\text{C}$  kalziniert worden war, war zu einem monolithischen Block versintert, konnte nicht mit vertretbarem Aufwand pulverisiert werden und wird daher nicht ausgewertet. Die Kalzination des Böhmitpulvers bei  $100^\circ\text{C}$  resultiert erwartungsgemäß in einem Aluminiumoxid der Übergangsphase  $\theta$  (vgl. Wefers [Wef1990]). Als  $\theta$ -Aluminiumoxid steht  $\text{Al}_{\text{B}61000^\circ\text{C}}$  zwar nicht mehr im Fokus dieser Arbeit, wird aber dennoch untersucht, um die Reaktivität der  $\alpha$ -Aluminiumoxide mit der hohen Reaktivität der Übergangsmodifikationen vergleichen zu können. Alle  $\alpha$ -Aluminiumoxide lassen sich nahe genug an die Primärkristallgröße aufmahlen, sodass die Anmachwasserbedarfe mit denen der kommerziell verfügbaren Reaktivtonerden vergleichbar sind.

Tabelle 27: Eigenschaften der unkalzinierten Ausgangsstoffe

	<u><b>Actilox 200 SM</b></u>	<u><b>Apyral 200 SM</b></u>	<u><b>Aeroxid Alu C</b></u>
Mineralphase	Böhmite	Hydrargillit	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
D <sub>10</sub> / $\mu\text{m}$	0,08	0,31	0,61
D <sub>50</sub> / $\mu\text{m}$	0,40	1,25	2,8*
D <sub>90</sub> / $\mu\text{m}$	1,27	3,67	7,48
spez. OF (Cilas) / m <sup>2</sup> /g	9,1	3,5	1,4
spez. OF (BET) / m <sup>2</sup> /g	16,4	12,9	102
Reindichte** / g/cm <sup>3</sup>	3,05	2,42	3,27
Glühverlust 20-1000°C / %	17,7	34,9	5,6

\* Die wahre Korngröße liegt außerhalb des Messbereiches für Lasergranulometer und beträgt 150nm nach Herstellerangaben.

\*\* Die Reindichte wurde den Herstellerangaben entnommen

Tabelle 28: Chemische Zusammensetzung der synthetischen und der kommerziell verfügbaren Aluminiumoxide

	<u><b>A<sub>Bö</sub></b></u>	<u><b>A<sub>Hv</sub></b></u>	<u><b>A<sub>Ga</sub></b></u>	<u><b>RTE 3</b></u>	<u><b>RTE 1</b></u>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / %	99,92	99,10	99,97	99,85	99,82
SiO <sub>2</sub> / %	0,008	0,009	0,002	0,0285	0,0261
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / %	0,018	0,018	0,0012	0,0153	0,0199
Na <sub>2</sub> O / %	0,026	0,730	0,0195	0,0613	0,0844
CaO / %	0,014	0,120	0,0009	0,0238	0,0257
MgO / %	0,004	0,003	0,0015	0,0114	0,0089

Die Chemisorptionsmessungen liefern einen ersten Anhaltspunkt zum reaktiven Anteil der Aluminiumoxide, der mit der spezifischen Oberfläche (BET) der Pulver korreliert. Das Verhältnis von Chemisorptionsvermögen zu spezifischer Oberfläche liefert die Dichte der reaktiven Zentren in  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Dieser liegt bei den drei unterschiedlich reinen, bei gleicher Temperatur kalzinierten Aluminiumoxiden  $A_{\text{Hv}1240^\circ\text{C}}$ ,  $A_{\text{Bö}1240^\circ\text{C}}$  und  $A_{\text{Ga}1240^\circ\text{C}}$  bei 9 - 10  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , was bedeutet, dass mit unreineren Ausgangsstoffen keine Erhöhung der Fehlstellendichte und somit der Reaktivität des Aluminiumoxides zu erreichen ist.

Tabelle 29: Eigenschaften der kalzinierten und gemahlene Aluminiumoxide

	<u>A</u> <u>Bö1000°C</u>	<u>A</u> <u>Bö1240°C</u>	<u>A</u> <u>Bö1480°C</u>	<u>A</u> <u>Hy1240°C</u>	<u>A</u> <u>Ga1240°C</u>	<u>RTE 3</u>	<u>RTE 1</u>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Phase	θ	α	α	α	α	α	α
D <sub>10</sub> / μm	0,46	0,22	0,54	0,36	0,23	0,22	0,35
D <sub>50</sub> / μm	13,6	0,83	1,18	1,08	1,03	0,84	2,31
D <sub>90</sub> / μm	43,7	2,8	2,3	6,2	5,8	3,0	5,0
O <sub>spez.</sub> (Cilas) / m <sup>2</sup> /g	1,2	3,3	1,7	1,9	2,6	3,2	1,8
O <sub>spez.</sub> (BET) / m <sup>2</sup> /g	20,7	4,4	2,6	5,8	5,3	7,3	2,0
NH <sub>3</sub> -Chemisorptionsvermögen / μmol/g	134,9	40,8	30,4	58,9	52,7	62,7	31,1
Anmachwasserbedarf* / g/100g	28	20	19	22	19	20	19
Abbindezeit* / h	7	2,5	> 14	9	> 12	5,5	> 14

\* Bestimmt im Binder mit 4 % MgO und 0,4 % TNC

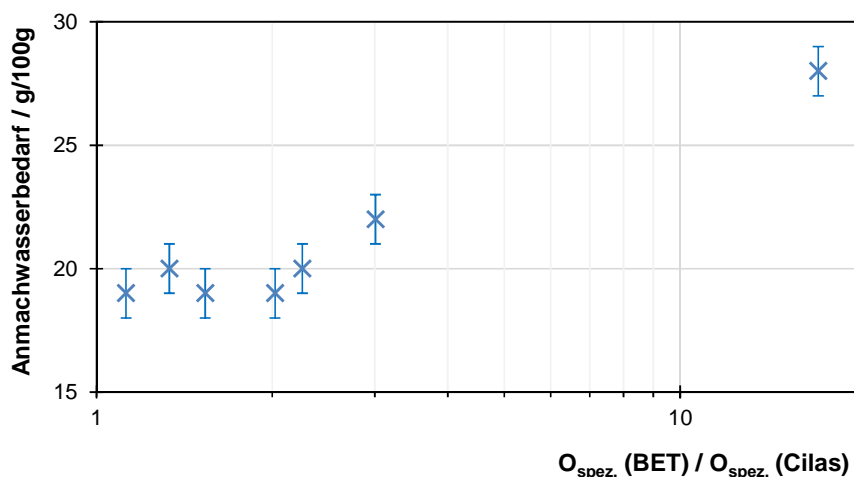


Diagramm 89: Abhängigkeit des Anmachwasserbedarfes der Binderleime von dem Verhältnis der gesamten spezifischen Oberfläche zur äußeren Oberfläche des Aluminiumoxides

Ein Anmachwasserbedarf von ca. 20 g/100g erweist sich als typisch für feingemahlene Aluminiumoxidpulver mit monomodaler Korngrößenverteilung und einer mittleren Korngröße im Bereich von 0,8 - 2,3 μm. Nur zwei kalzinierte und gemahlene Aluminiumoxide weichen deutlich von diesem Wert ab. Diagramm 89 verdeutlicht, dass das schlechtere Fließverhalten von B<sub>Bö1000°C</sub> und A<sub>Hy1240°C</sub> in dem ungünstigen Verhältnis der gesamten zur äußeren spezifischen Oberfläche begründet liegt. Ist das Verhältnis größer als 2, vergrößert sich der Anteil der inneren Oberfläche und der Anteil des Wassers, der zum Ausfüllen der Poren der Aggregate benötigt wird, wird relevant. Ein Einfluss der Reinheit auf den Wasserbedarf ist nicht zu erkennen.

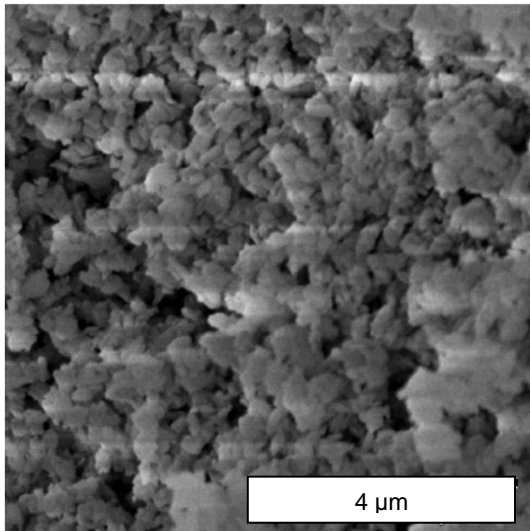


Abbildung 25: REM-Aufnahme des kalzinierten, gemahlenden Aluminiumoxides  $AB\ddot{O}_{1000^{\circ}C}$

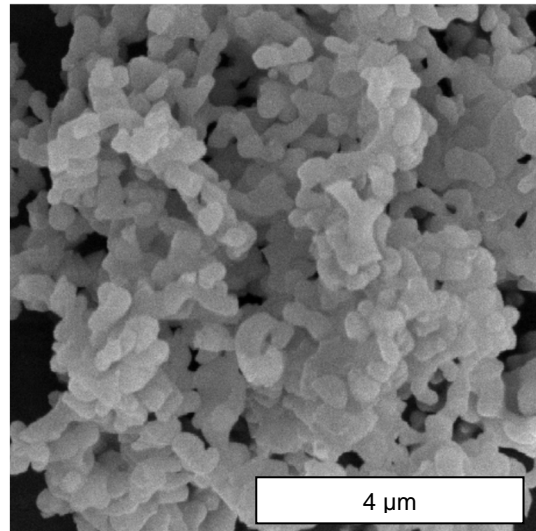


Abbildung 26: REM-Aufnahme des kalzinierten, gemahlenden Aluminiumoxides  $AB\ddot{O}_{1240^{\circ}C}$

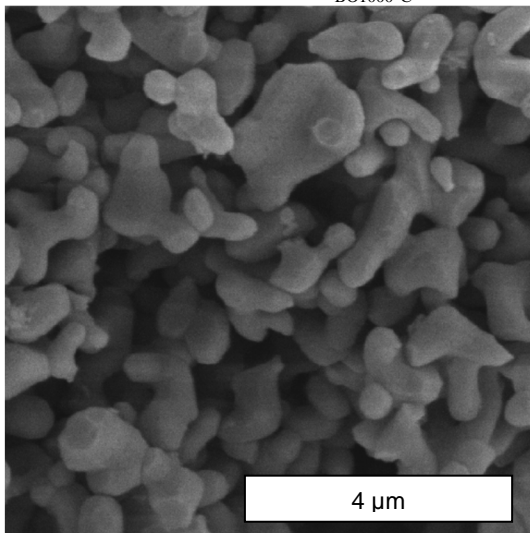


Abbildung 27: REM-Aufnahme des kalzinierten, gemahlenden Aluminiumoxides  $AB\ddot{O}_{1480^{\circ}C}$

Die REM-Aufnahmen der drei bei unterschiedlichen Temperaturen kalzinierten Aluminiumoxide  $AB\ddot{O}$  (siehe Abbildungen 25 bis 27) zeigen deutlich, wie sich die Primärkristallgröße des Aluminiumoxides mit steigender Kalzinationstemperatur verändert. Die Größe der Sekundärpartikel kann aus den REM-Aufnahmen nicht abgeschätzt werden, da sich Aggregate (nicht durch Dispergierung in Wasser auflösbar) und Agglomerate (in Wasser dispergierbar) nicht voneinander unterscheiden lassen. Hier liefert die Lasergranulometrie (siehe Tabelle 29) bessere Anhaltspunkte, da das zu untersuchende Pulver im Lasergranulopeter mittels Ultraschall desagglomeriert wird. Ein rasterelektronenmikroskopischer Vergleich der drei Aluminiumoxide, die sich in der Reinheit, nicht aber in der Kalzinationstemperatur unterscheiden, ( $A_{1240^{\circ}C}$ ; siehe Abbildungen 26, 28 und 29) lässt erkennen, dass die Reinheit keinen signifikanten Effekt auf die Primärkristallgröße hat. Das kommerzielle Aluminiumoxid RTE 3 ist geringfügig

feinkristalliner als die bei 1240°C kalzinierten Aluminiumoxide und darüber hinaus, vollständig frei von Aggregaten. RTE 1 besteht aus über 2 µm großen Primärkristallen und ist somit das größte untersuchte Aluminiumoxid.

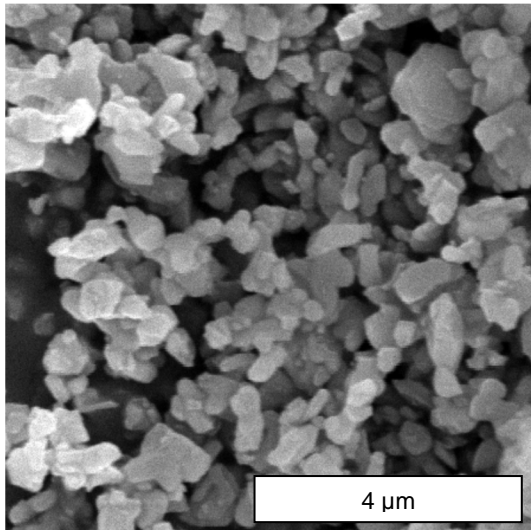


Abbildung 28: REM-Aufnahme des kalzinierten, gemahlten Aluminiumoxides A<sub>Hy1240°C</sub>

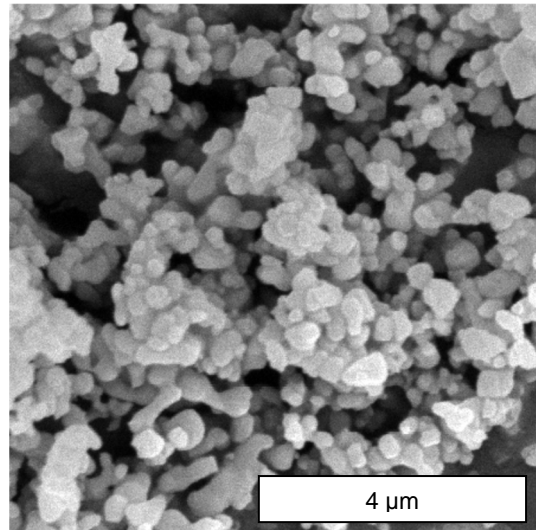


Abbildung 29: REM-Aufnahme des kalzinierten, gemahlten Aluminiumoxides A<sub>Ga1240°C</sub>

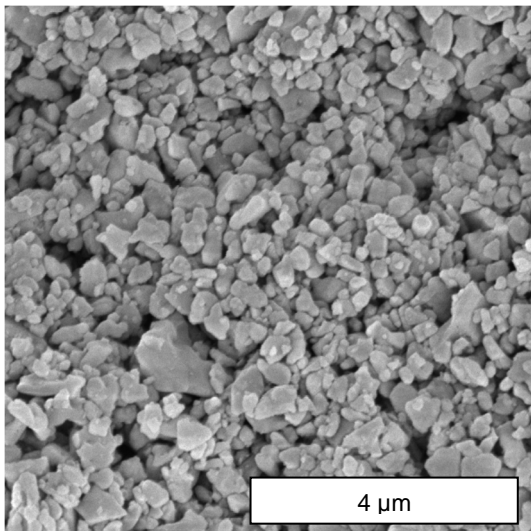


Abbildung 30: REM-Aufnahme des kommerziellen Aluminiumoxides RTE 3

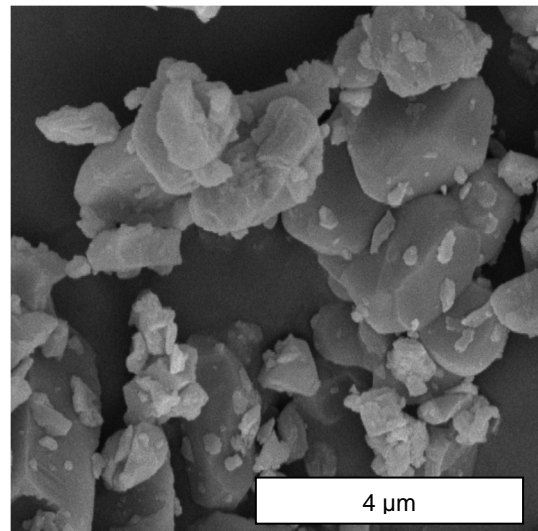


Abbildung 31: REM-Aufnahme des kommerziellen Aluminiumoxides RTE 1

Der Zusammenhang zwischen der Reaktivität der Aluminiumoxide und der Abbindezeit der Binderleime (siehe Diagramm 90) beweist, dass das Vermögen, des Aluminiumoxides, sich an der Hydratationsreaktion zu beteiligen, einen positiven Einfluss auf die Geschwindigkeit der Hydratentstehung hat. Allerdings wird dieser Einfluss von anderen Faktoren überdeckt, wenn Binder miteinander verglichen werden, die sich in mehr als dem einen Parameter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Reaktivität voneinander unterscheiden. Während in Kapitel 4.1.3. beschrieben wird, dass Na<sub>2</sub>O, wenn es gezielt über das Verflüssigungssystem zugegeben wird, eine



abbindeverzögernde Wirkung hat, ist ein solcher Zusammenhang nicht eindeutig zu erkennen, wenn Aluminiumoxide mit gezielt unterschiedlichen  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalten bei der gleichen Temperatur kalziniert werden (siehe Tabelle 29). Dass die Abbindezeit bei erhöhtem Wassergehalt verzögert eintritt, ist bei  $\text{A}_{\text{B}\delta 1000^\circ\text{C}}$ , welches 28 g/100g statt ca. 20 g/100g Wasser benötigt, deutlich zu erkennen.

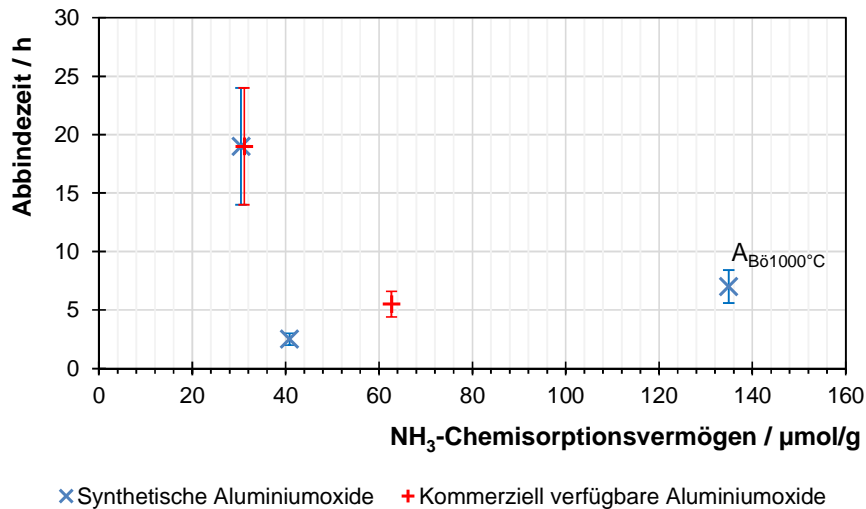


Diagramm 90: Einfluss der Reaktivität des Aluminiumoxides auf die Abbindezeit der Binderleime mit 4 % MgO und 0,4 % TNC

Die Diagramme 91 - 93 illustrieren den Einfluss der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Reaktivität auf den Hydratgehalt der abgeordneten Binderleime. Während die beiden  $\alpha$ -Aluminiumoxide  $\text{A}_{\text{B}\delta 1240^\circ\text{C}}$  und  $\text{A}_{\text{B}\delta 1480^\circ\text{C}}$  keine Zunahme des LDH-Gehaltes mit steigendem MgO-Gehalt zeigen, ist dies bei dem Übergangsaluminiumoxid  $\text{A}_{\text{B}\delta 1000^\circ\text{C}}$  der Fall. Bei  $\text{A}_{\text{B}\delta 1240^\circ\text{C}}$  ist zu erkennen, dass der LDH-Reflex bei dem Binderleim mit dem geringsten MgO-Gehalt am stärksten ausgeprägt ist. Während die beiden Binderleime, die  $\alpha$ -Aluminiumoxid enthalten, ab 6 % MgO einen Brucitreflex zeigen, tritt bei dem Binderleim, der das sehr viel reaktivere  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält, bis zum höchsten MgO-Gehalt von 9 % kein Brucit auf. Daraus kann gefolgert werden, dass die für das LDH-Maximum nötige MgO-Konzentration durch Kalzination des Aluminiumoxides in sehr weiten Bereichen verschoben werden kann, sodass die im Vorfeld dieser Untersuchung ausgewählten MgO-Gehalte nicht ausreichen, um diese exakt zu bestimmen (vgl. Tabelle 30). Diese Verschiebung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Reaktivität ermöglicht die Entwicklung eines Bindemittels mit einer signifikant erhöhten LDH-Ausbeute und einer deutlichen Verbesserung der Festigkeit.

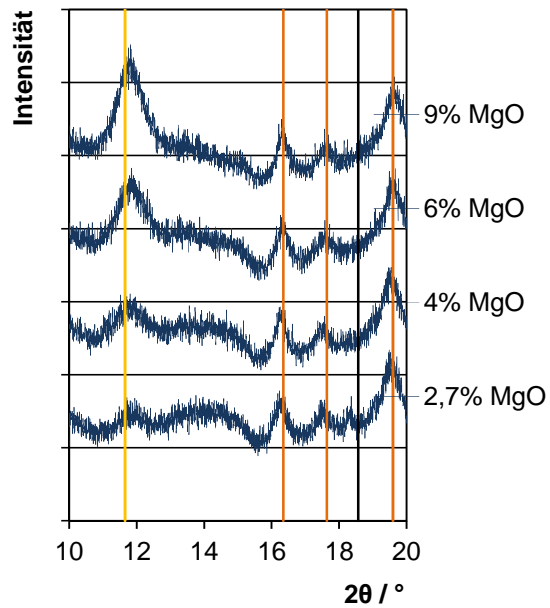


Diagramm 91: A<sub>Bö1000°C</sub>

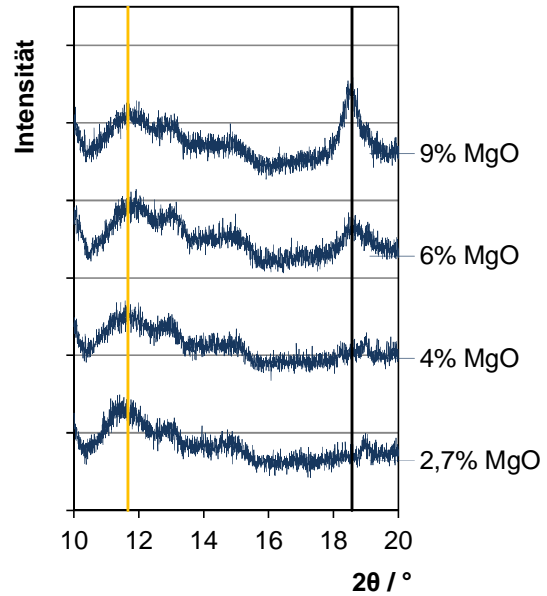


Diagramm 92: A<sub>Bö1240°C</sub>

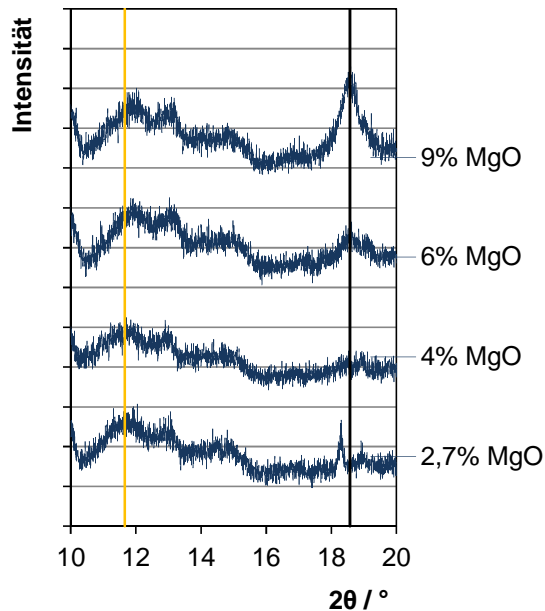


Diagramm 93: A<sub>Bö1480°C</sub>

Diagramm 91 bis Diagramm 93: Röntgendiffraktogramme der hydratisierten Binderleime im Winkelbereich  $10^\circ < 2\theta < 20^\circ$  in Abhängigkeit von MgO-Gehalt und der Kalzinationstemperatur des Böhmitpulvers

| Hydrotalcit                      | Brucit                      | Θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tabelle 30: Abhängigkeit des kritischen MgO-Gehaltes zur Erzielung der maximalen LDH-Ausbeute in Abhängigkeit der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Reaktivität, ermittelt aus den XRD-Ergebnissen (vgl. Diagramme 91 – 93)

$\vartheta_{\text{kalz.}}$	/ °C	1000	1240	1480
NH <sub>3</sub> -Chemisorptionsvermögen	/ μmol/g	134,9	40,8	30,4
C(MgO <sub>krit.</sub> ) (XRD)	/ %	≥ 9	2,7	< 2,7

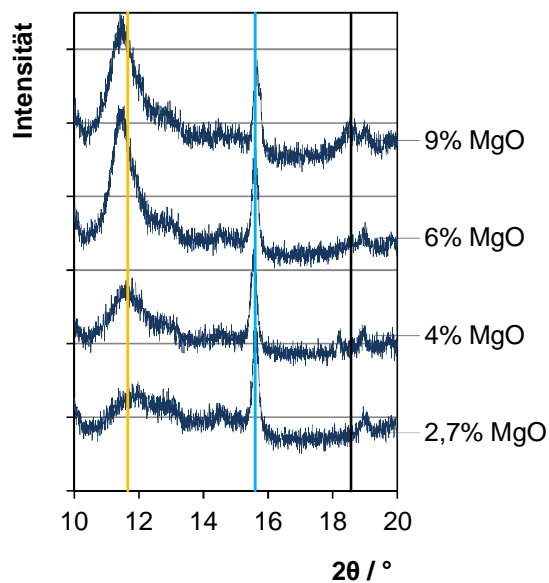


Diagramm 94:  $A_{Hy1240^{\circ}C}$  (0,73 %  $Na_2O$ )

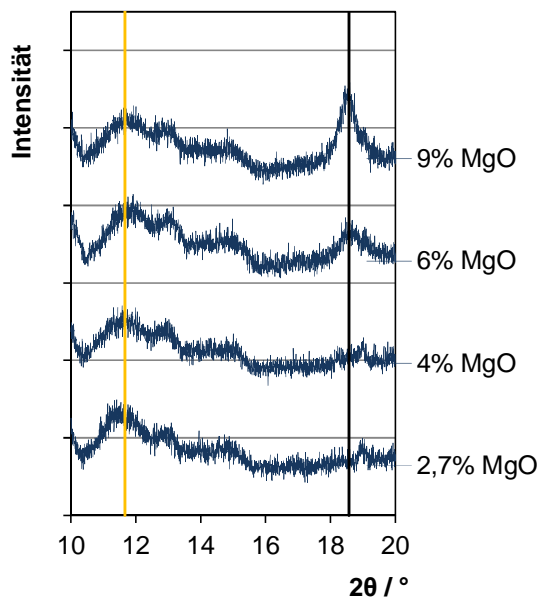


Diagramm 95:  $A_{Bö1240^{\circ}C}$  (0,026 %  $Na_2O$ )

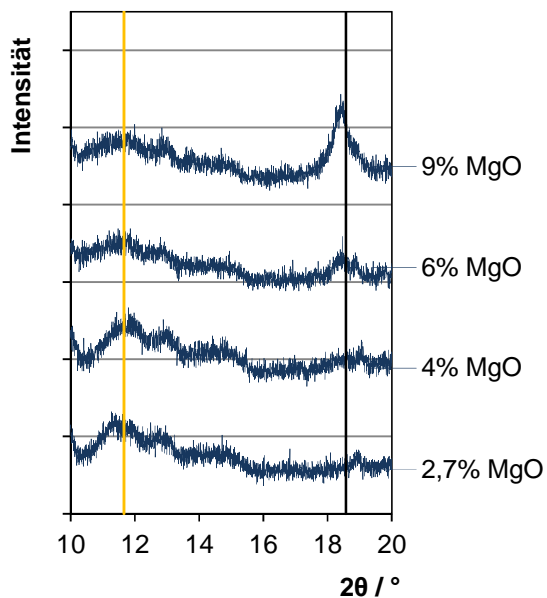


Diagramm 96:  $A_{Ga1240^{\circ}C}$  (0,020 %  $Na_2O$ )

Diagramm 94 bis Diagramm 96: Röntgendiffraktogramme der hydratisierten Binderleime im Winkelbereich  $10^{\circ} < 2\theta < 20^{\circ}$  in Abhängigkeit von MgO-Gehalt und dem  $Na_2O$ -Gehalt des kalzinierten, gemahlene Aluminiumoxides

| Hydrotalcit

| Brucit

|  $\beta-Al_2O_3$

Tabelle 31: Abhängigkeit des kritischen MgO-Gehaltes zur Erzielung der maximalen LDH-Ausbeute in Abhängigkeit der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Reinheit, ermittelt aus den XRD-Ergebnissen (vgl. Diagramme 94 – 96)

O <sub>spez.</sub> (BET)	/ m <sup>2</sup> /g	5,8	4,4	5,3
NH <sub>3</sub> -Chemisorptionsvermögen	/ μmol/g	58,9	40,8	52,7
Na <sub>2</sub> O	/ %	0,730	0,026	0,020
C(MgO <sub>krit.</sub> ) (XRD)	/ %	6	2,7	4

Die Diagramme 94 bis 96 illustrieren den Einfluss der Reinheit des verwendeten Aluminiumoxides auf die erzielbare LDH-Ausbeute, bestimmt mittels Röntgendiffraktometrie. Zum einen ist erkennbar, dass die beiden Aluminiumoxide A<sub>Bö1240°C</sub> und A<sub>Ga1240°C</sub>, die sich sowohl im Na<sub>2</sub>O-Gehalt, als auch in der spezifischen Oberfläche nur geringfügig voneinander unterscheiden, eine vergleichbar niedrige LDH-Ausbeute aufweisen. Auch die kritische MgO-Konzentration C(MgO<sub>krit.</sub>) ist bei den beiden Aluminiumoxiden vergleichbar. Der Unterschied zwischen A<sub>Bö1240°C</sub> und A<sub>Ga1240°C</sub> lässt sich dabei durch die höhere spezifische Oberfläche von A<sub>Ga1240°C</sub> erklären. Zum anderen weisen die Röntgendiffraktogramme des Binderleims aus A<sub>Hy1240°C</sub> gleich mehrere Besonderheiten auf. Die augenscheinlichste davon ist die im Vergleich zu den reineren Aluminiumoxiden signifikant höhere LDH-Ausbeute ab 6 % MgO. Zudem lässt sich bei den höheren MgO-Gehalten eine Verschiebung des LDH-Peaks von  $2\Theta = 11,66^\circ$  nach  $2\Theta = 11,4^\circ$  erkennen. Ein Vergleich dieses Ergebnisses mit den Erkenntnissen von Taylor [Tay1973] bestätigt die Annahme, dass die LDH-Spezies, die bei der Hydratation von Tonerde-Magnesia-Mischungen entsteht, abhängig vom MgO-Anteil variieren kann. Wie zu erwarten, entsteht bei hohen MgO-Gehalten offensichtlich eine MgO-reichere LDH-Spezies, bei geringeren MgO-Gehalten eine MgO-ärmere. Schließlich muss erwähnt werden, dass bei der Kalzination des Na<sub>2</sub>O-reichen Hydrargillits ein erkennbarer Anteil der Phase  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Na<sub>2</sub>O · 11 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) entsteht. Dass der höhere Gehalt an der Verunreinigung Na<sub>2</sub>O bei der Kalzination des Aluminiumoxides eine höhere Fehlstellendichte induziert und deshalb für die höhere LDH-Ausbeute dieses Aluminiumoxides verantwortlich ist, lässt sich anhand der Chemisorptionsmessungen ausschließen (siehe Tabelle 31). Ob aber die bessere Löslichkeit der Phase  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Vergleich zu  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oder die höhere Löslichkeit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in NaOH-angereicherter Porenlösung für die höhere LDH-Ausbeute dieses Aluminiumoxides verantwortlich ist, kann nur im Vergleich aller Aluminiumoxide untereinander beantwortet werden, siehe Seite 148.

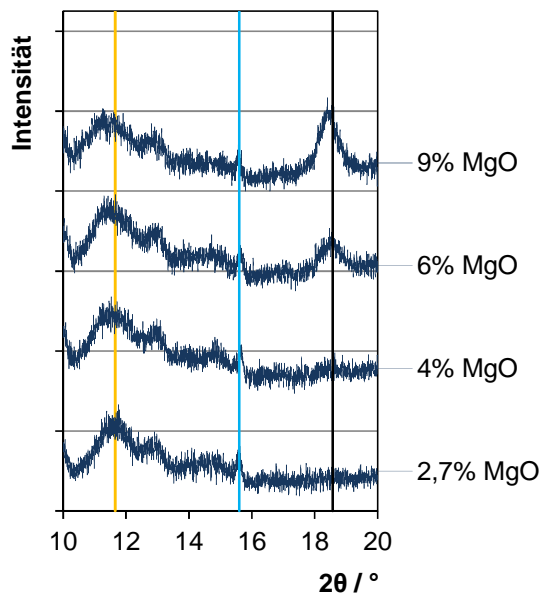


Diagramm 97: RTE 1

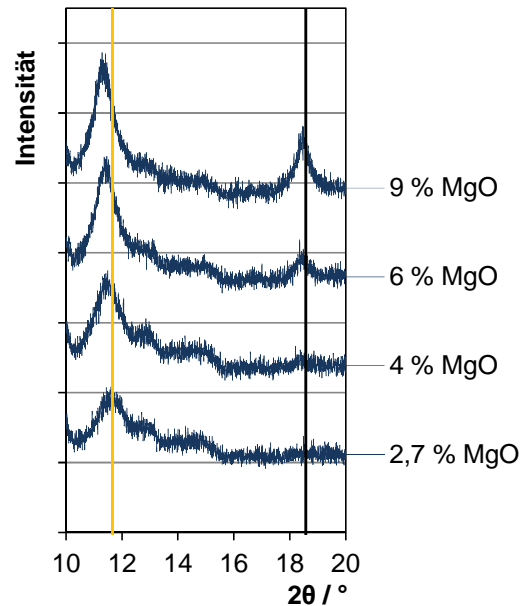


Diagramm 98: RTE 3

Diagramm 97 bis Diagramm 98: Röntgendiffraktogramme der hydratisierten Binderleime im Winkelbereich  $10^\circ < 2\theta < 20^\circ$  in Abhängigkeit von MgO-Gehalt und der Reaktivität des kommerziellen, reaktiven Aluminiumoxides

| Hydrotalcit

| Brucit

|  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Tabelle 32: Abhängigkeit des kritischen MgO-Gehaltes zur Erzielung der maximalen LDH-Ausbeute in Abhängigkeit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Reaktivität (kommerzielle, reaktive Aluminiumoxide), ermittelt aus den XRD-Ergebnissen (vgl. Diagramme 97 – 98)

$\text{O}_{\text{spez. (BET)}}$	/ $\text{m}^2/\text{g}$	2	7,3
$\text{NH}_3$ -Chemisorptionsvermögen	/ $\mu\text{mol}/\text{g}$	31,1	62,7
$\text{Na}_2\text{O}$	/ %	0,084	0,061
$\text{C}(\text{MgO}_{\text{krit.}})$ (XRD)	/ %	4 - 6	$\geq 9$

Aus den Diagrammen 97 und 98 geht die unterschiedliche LDH-Ausbeute der beiden kommerziellen Aluminiumoxide hervor, die sich hauptsächlich in ihrer spezifischen Oberfläche unterscheiden. Die höhere LDH-Ausbeute des feinkörnigeren Aluminiumoxides RTE 3 ist nicht überraschend. Während aber die beiden Aluminiumoxide  $\text{A}_{\text{B}61000^\circ\text{C}}$  ( $\Theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und  $\text{A}_{\text{Hy}1240^\circ\text{C}}$  ( $\text{Na}_2\text{O}$ -reich) die Brucitbildung erkennbar unterdrücken konnten, entsteht bei der Hydratation der Binderleime, die RTE 3 enthalten, Brucit, erkennbar an dem XRD-Peak bei  $2\theta = 18,57^\circ$ , der bereits ab 4 % MgO zu erkennen ist. Der LDH-Peak verschiebt sich im gleichen Maße, wie bei  $\text{A}_{\text{Hy}1240^\circ\text{C}}$  zu einem kleineren Winkel und weist damit ebenso auf eine Abhängigkeit der LDH-Stöchiometrie vom MgO-Gehalt des Binderleimes hin. Es entsteht also auch bei Verwendung von RTE 3 bei höheren MgO-Gehalten ein Al-ärmeres LDH als bei geringeren MgO-Gehalten.

Die in diesem Kapitel untersuchten Binderleime wiesen teilweise signifikant höhere LDH-Gehalte auf, als die, die in Kapitel 4.2.1. untersucht wurden. Diagramm 99 illustriert die thermogravimetrische Analyse des Binderleimes, der  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  beinhaltet und die höchste LDH-Ausbeute liefert. Darin ist zu erkennen, dass der Masseverlust des hydratisierten Binderleimes in der Zersetzungsstufe  $S_2$  im Vergleich zu den Binderleimen des vorangegangenen Kapitels nahezu verdoppelt wurde, was in erster Näherung eine Verdoppelung der LDH-Ausbeute indiziert. Es ist jedoch ein zweiter Effekt im aufgeführten TGA-Diagramm zu erkennen: Die Temperatur  $\vartheta_b$ , bei der die Zersetzungsstufe  $S_2$  in die Stufe  $S_3$  übergeht, liegt nicht mehr bei  $190^\circ\text{C}$ , wie in den TGA-Diagrammen aller vorhergehenden Kapitel, sondern, abhängig von der Zusammensetzung des Binderleimes, bei bis zu  $230^\circ\text{C}$ .

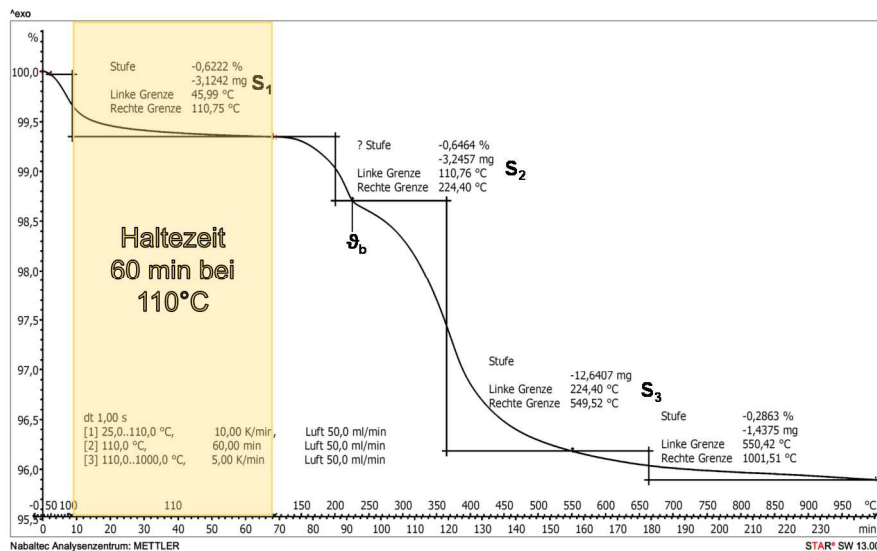


Diagramm 99: TGA des hydratisierten Binderleimes aus  $A_{\text{Hy}1240^\circ\text{C}}$  mit 6 % MgO

Die Diagramme 100 bis 102 zeigen den Effekt der durch Kalzination beeinflussten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Reaktivität auf die Hydratbildung der Binderleime. Die MgO-Gehalte, bei denen das LDH-Maximum auftritt, decken sich mit den durch die XRD-Methode ermittelten. Während das  $\theta$ -Aluminiumoxid  $A_{B\theta 1000^\circ\text{C}}$  sein LDH-Maximum bei mindestens 9 % MgO zeigt, liegt dieser charakteristische Punkt bei  $A_{B\theta 1240^\circ\text{C}}$  bei ca. 2,7 % MgO und bei  $A_{B\theta 1480^\circ\text{C}}$  nochmals deutlich niedriger. Dies kann an der Kurve für den Masseverlust der Zersetzungsstufe  $S_2$  abgelesen werden, die unterhalb des LDH-Maximums ansteigt (vgl.  $A_{B\theta 1000^\circ\text{C}}$ ), oberhalb des Maximums in einem kurzen Bereich wieder abfällt (vgl.  $A_{B\theta 1240^\circ\text{C}}$ ), und bei MgO-Gehalten, die sehr viel höher liegen als das LDH-Maximum, waagrecht verläuft (vgl.  $A_{B\theta 1480^\circ\text{C}}$ ). Die Temperatur, bei der die Zersetzungsstufe  $S_2$  abgeschlossen ist ( $\vartheta_b$ ), steigt mit steigendem LDH-Gehalt der Binderleime an und fällt auch oberhalb des LDH-Maximums wieder auf  $190^\circ\text{C}$  ab.

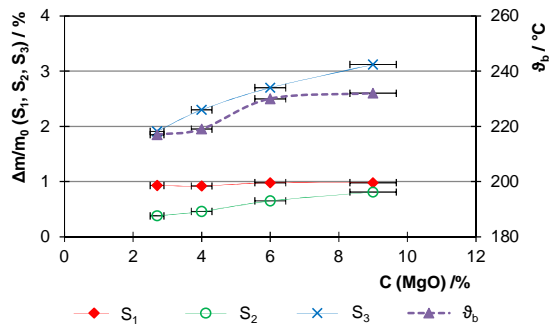


Diagramm 100: A<sub>B61000°C</sub>

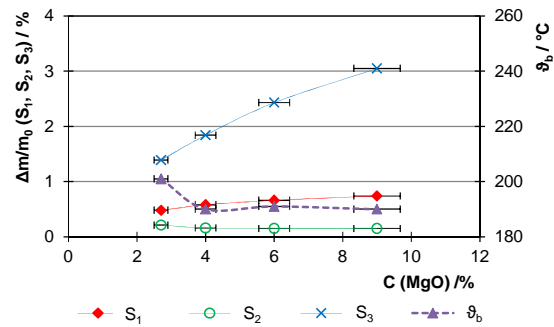


Diagramm 101: A<sub>B61240°C</sub>

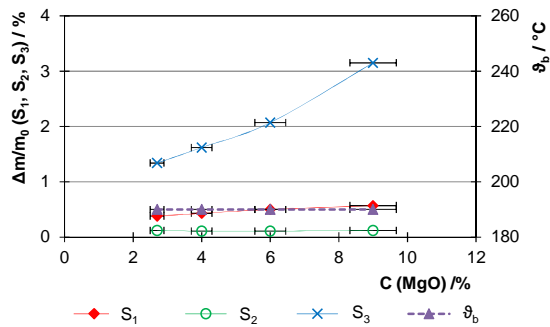


Diagramm 102: A<sub>B61480°C</sub>

Diagramm 100 bis Diagramm 102:

Auswertung der TGAs der hydratisierten Binderleime nach den Zersetzungsstufen S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> und S<sub>3</sub> und nach Θ<sub>b</sub> in Abhängigkeit von MgO-Gehalt und Kalzinationstemperatur des Böhmitpulvers

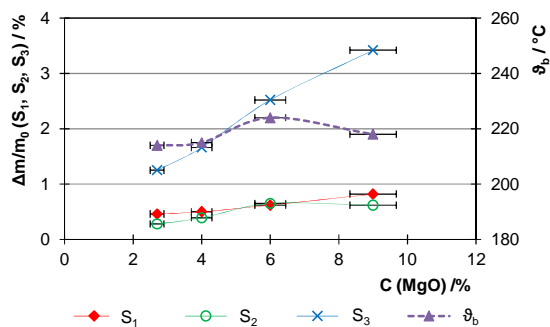


Diagramm 103: A<sub>Hy1240°C</sub> (0,73 % Na<sub>2</sub>O)

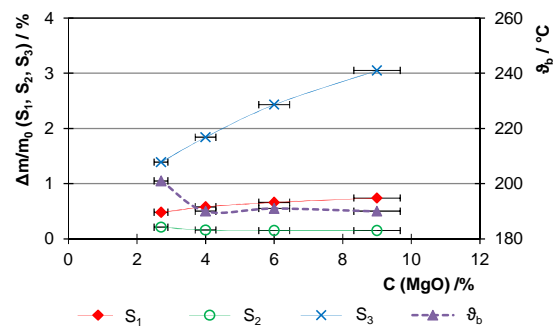


Diagramm 104: A<sub>B61240°C</sub> (0,026 % Na<sub>2</sub>O)

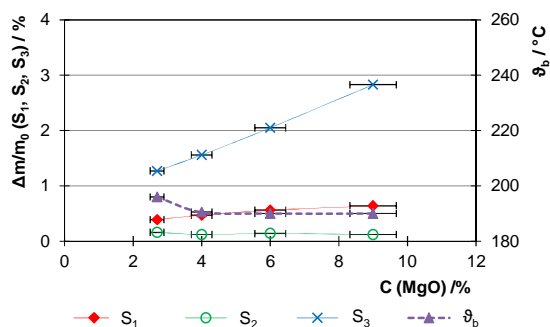


Diagramm 105: A<sub>Ga1240°C</sub> (0,020 % Na<sub>2</sub>O)

Diagramm 103 bis Diagramm 105:

Auswertung der TGAs der hydratisierten Binderleime nach den Zersetzungsstufen S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> und S<sub>3</sub> und nach Θ<sub>b</sub> in Abhängigkeit von MgO-Gehalt und dem Na<sub>2</sub>O-Gehalt des kalzinierten, gemahlten Aluminiumoxides

Die Auswertung der TGA-Kurven der hydratisierten Binderleime, die die unterschiedlich reinen Aluminiumoxide enthalten (siehe Diagramme 103 - 105), bestätigen ebenfalls die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen hinsichtlich LDH-Gehalt und Lage des kritischen MgO-Gehaltes, bei dem das LDH-Maximum auftritt. Ebenso bestätigt sich hier das Phänomen, dass die Endtemperatur der Zersetzungsstufe  $S_2$ ,  $\vartheta_b$ , am LDH-Maximum ihren höchsten Wert zeigt.

Im Falle der kommerziellen, reaktiven Aluminiumoxide werden mit der TGA-Methode (Diagramm 106 - 107) geringfügig niedrigere Werte für den kritischen MgO-Gehalt, an dem das LDH-Maximum auftritt ermittelt, als mit der XRD-Analyse. Dies kann sowohl an  $S_2$ , als auch an  $\vartheta_b$  abgelesen werden.

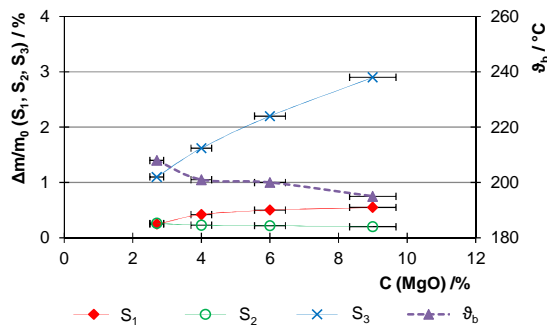


Diagramm 106: RTE 1

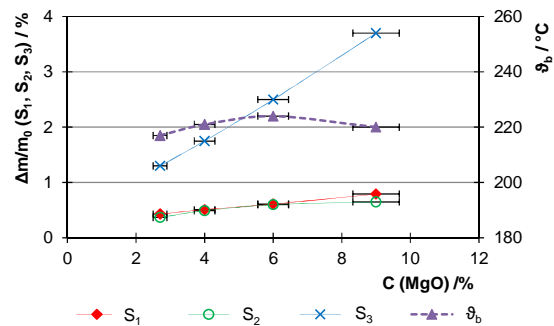


Diagramm 107: RTE 3

Diagramm 106 bis Diagramm 107: Auswertung der TGAs der hydratisierten Binderleime nach den Zersetzungsstufen  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$  und nach  $\vartheta_b$  in Abhängigkeit von MgO-Gehalt und der Reaktivität des kommerziellen, reaktiven Aluminiumoxides

### Stöchiometrie des bei der Hydratation entstehenden Doppelhydroxides

Miyata [Miy1980] hat eine Summenformel für ein hydrotalcitartiges LDH aufgestellt, die den variablen Substitutionsgrad von Mg-Ionen durch Al-Ionen berücksichtigt:



dabei ist der Substitutionsgrad

$$x = \frac{C(Al^{3+})}{C(Al^{3+}) + C(Mg^{2+})} \quad \text{Gl. 25}$$

und

$$m = 1 - 3x/2 \quad \text{Gl. 26}$$



Während Miyata den Einfluss des Substitutionsgrades  $x$  auf die thermogravimetrische Analyse, speziell auf die Parameter der Stufe  $S_2$  aufklärt, beschreibt Taylor [Tay1973] den Einfluss von  $x$  auf den Gitterparameter  $c$  des Doppelhydroxides und somit auf die Position des Hauptpeaks im Röntgendiffraktogramm (siehe Diagramm 108).

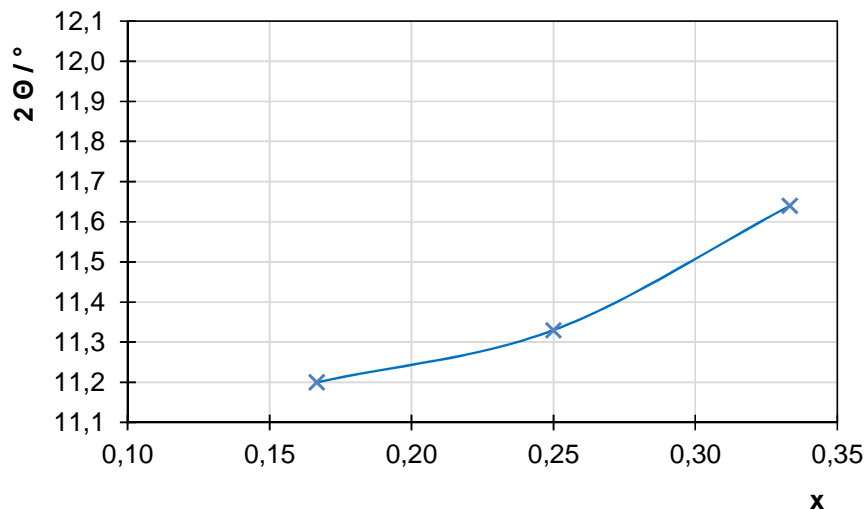


Diagramm 108: Verschiebung des 001-Peaks im Röntgendiffraktogramm von hydrotalcitartigen Al-Mg-Doppelhydroxiden in Abhängigkeit des Substitutionsgrades  $x$  nach Taylor [Tay1973]

Die Verschiebung des LDH-Peaks ist nicht in jedem Röntgendiffraktogramm eindeutig zu bestimmen, da der Peak vor allem bei relativ geringen LDH-Gehalten klein und breit ausgeprägt ist. In den folgenden fünf Diagrammen finden sich ausschließlich die Auswertungen der Röntgendiffraktogramme, die einen Ablesefehler auf der  $2\theta$ -Skala von höchstens  $\pm 0,05^\circ$  ermöglichen. Hervorzuheben sind die beiden  $\alpha$ -Aluminiumoxide RTE 3 und  $A_{Hy1240^\circ C}$ , bei denen die höchsten LDH-Gehalte nach der Hydratation der Binderleime festgestellt wurden. In beiden Fällen wird der Substitutionsgrad des bei der Hydratation entstehenden Doppelhydroxides eindeutig durch Variation des  $Al_2O_3:MgO$ -Verhältnisses der Binderleime beeinflusst (siehe Diagramme 94 und 98). In beiden Fällen liegt der Peak im LDH-Maximum bei einem Winkel  $2\theta$  von  $11,35^\circ - 11,4^\circ$ , was einem Substitutionsgrad von  $x = 0,26 - 0,27$  entspricht. Bei geringeren  $MgO$ -Gehalten liegt der LDH-Peak bei größeren Reflexionswinkeln, im Falle des  $Na_2O$ -reichen  $A_{Hy1240^\circ C}$  bewegt sich der LDH-Peak im  $MgO$ -armen Bereich bis zu einem  $2\theta$ -Winkel von  $11,9^\circ$ . Derartig große  $2\theta$ -Winkel werden von Taylor [Tay1970] nicht berichtet. Nur durch Extrapolation der Kurve in Diagramm 108 kann abgeschätzt werden, dass der Substitutionsgrad  $x$  eines derartigen Al-Mg-LDH wahrscheinlich bei  $0,35 - 0,4$  liegt.

Bei MgO-Gehalten oberhalb des LDH-Maximums sind die Ergebnisse nicht eindeutig. Während sich der 001-Peak des Al-Mg-Doppelhydroxides bei Verwendung von RTE 1 und  $A_{Ga1240^{\circ}C}$  zu noch niedrigeren Winkeln bewegt und sogar  $11,3^{\circ}$  erreicht, liegt er bei Verwendung von  $A_{B\ddot{o}1240^{\circ}C}$  (siehe Diagramm 109) und  $A_{B\ddot{o}1480^{\circ}C}$  bei höheren Winkeln. Hierzu muss festgestellt werden, dass die vier letztgenannten Aluminiumoxide nur sehr niedrige LDH-Gehalte ermöglichten und daher die Peakposition nicht mehr genau genug bestimmt werden kann, um den Unterschied zwischen  $11,3^{\circ}$  und  $11,8^{\circ}$  als signifikant zu bezeichnen.

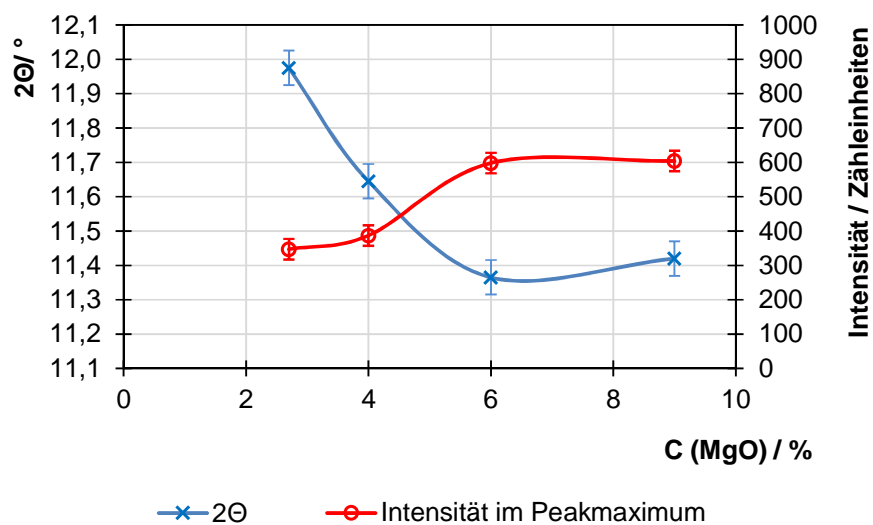


Diagramm 109: Lage und Intensität des 001-Peaks von hydrotalcitartigen Al-Mg-Doppelhydroxiden im Röntgendiffraktogramm von hydratisierten Binderleimen, die  $A_{Hy1240^{\circ}C}$  enthalten in Abhängigkeit des MgO-Gehaltes der Binderleime

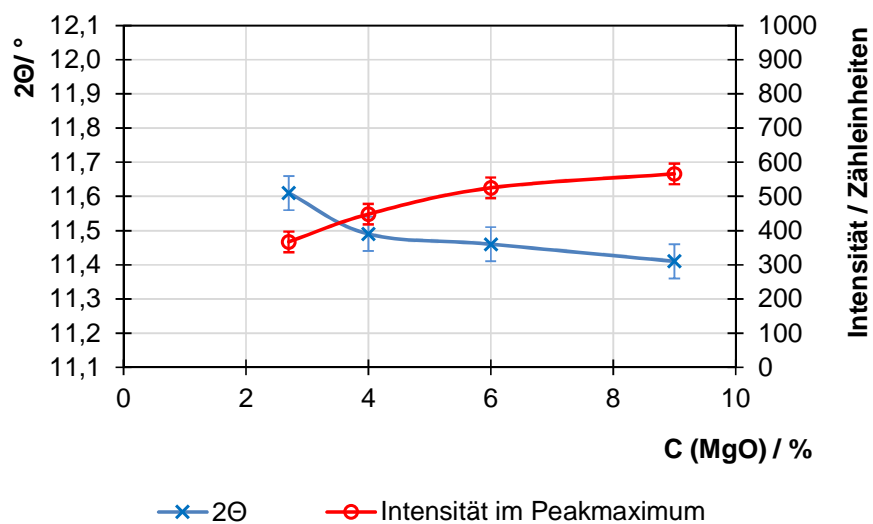


Diagramm 110: Lage und Intensität des 001-Peaks von hydrotalcitartigen Al-Mg-Doppelhydroxiden im Röntgendiffraktogramm von hydratisierten Binderleimen, die RTE 3 enthalten in Abhängigkeit des MgO-Gehaltes der Binderleime

Das Übergangsaluminiumoxid  $A_{B\ddot{o}1000^{\circ}C}$  hingegen zeigt nicht den Effekt, dass sich der Substitutionsgrad  $x$  mit steigendem MgO-Gehalt der Binderleime hin zur Al-armen

Stöchiometrie verändert (siehe Diagramm 111). Das liegt wahrscheinlich daran, dass der MgO-Gehalt, an dem das LDH-Maximum erreicht ist, bei diesem Aluminiumoxid weit oberhalb von 9 % liegt. Schließlich fanden Ghanbari *et al.* [Gha2002] (vgl. Kapitel 3.1.4.) unter der Verwendung von Übergangstonerde und hochreaktivem MgO eine vollständige Umsetzung zu hydrotalcitartigem Doppelhydroxid bei einem MgO-Gehalt von 65 %.

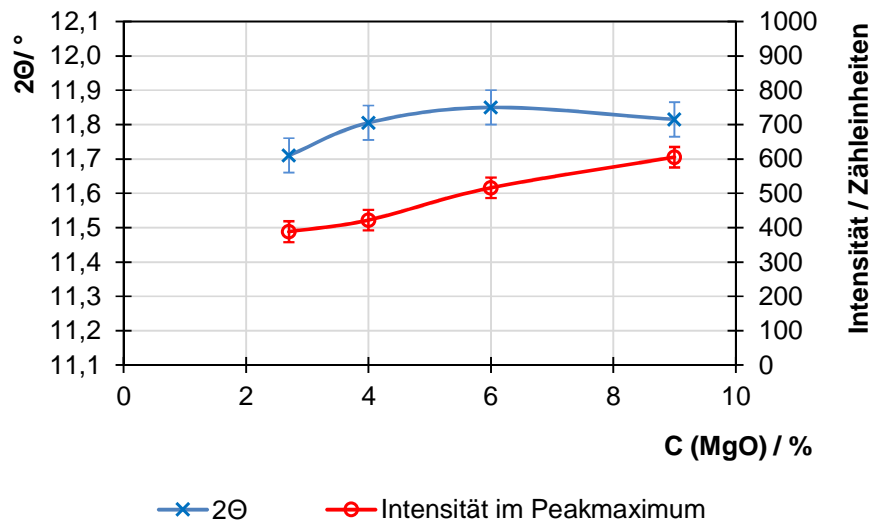


Diagramm 111: Lage und Intensität des 001-Peaks von hydrotalcitartigen Al-Mg-Doppelhydroxiden im Röntgendiffraktogramm von hydratisierten Binderleimen, die  $A_{B61000^\circ\text{C}}$  enthalten in Abhängigkeit des MgO-Gehaltes der Binderleime

Um an dieser Stelle auch die Frage zu beantworten, ob der Grund für die Temperaturerhöhung der Zersetzungsstufe  $S_2$  in der TGA ebenfalls in einer Veränderung der stöchiometrischen Zusammensetzung des Al-Mg-Doppelhydroxides liegt, so wie es von Miyata [Miy1980] dargelegt wurde, sind in den Diagrammen 112 und 113 sowohl die Verschiebung des 001-Peaks, als auch die Verschiebung von  $\vartheta_b$  in Abhängigkeit des MgO-Gehaltes in Binderleimen, die jeweils eines der kommerziellen Aluminiumoxide enthalten, dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass sich die Peakverschiebung bei beiden Aluminiumoxiden ähnlich verhält. Mit steigendem MgO-Gehalt der Binderleime entsteht ein Al-ärmeres LDH. Bei Verwendung von RTE 3 bewegt sich der Substitutionsgrad  $x$  von ca. 0,32 nach ca. 0,27, bei Verwendung von RTE 1 von ca. 0,35 bis ca. 0,22. Miyata stellte bei Hydrotalciten dieser Zusammensetzung mit sinkendem  $x$  stetig fallende Zersetzungstemperaturen für  $S_2$  fest. In den Binderleimen, die RTE 3 enthalten, ist das jedoch nicht zu beobachten. Vielmehr korreliert  $\vartheta_b$  in allen untersuchten Binderleimen ausschließlich mit der Menge LDH, die bei der Hydratation gebildet wird. Bei Betrachtung von Diagramm 113 (RTE 1) kann zwar nicht ausgeschlossen werden, dass der von Miyata beschriebene Effekt auch bei den untersuchten Binderleimen vorliegt, dieser wird aber wahrscheinlich von einem Korngrößeneffekt überlagert. In den

Fällen, in denen die Bedingungen im Binderleim nur sehr geringe Ausbeuten an LDH zulassen, kristallisiert dieses sehr feinkristallin, möglicherweise nanoskalig, sodass die thermische Zersetzung bereits bei geringeren Temperaturen stattfindet. Sobald die LDH-Ausbeute im hydratisierten Binderleim ansteigt, wächst auch die Kristallitgröße des LDH, sodass sich die Zersetzungstemperatur nach oben verschiebt.

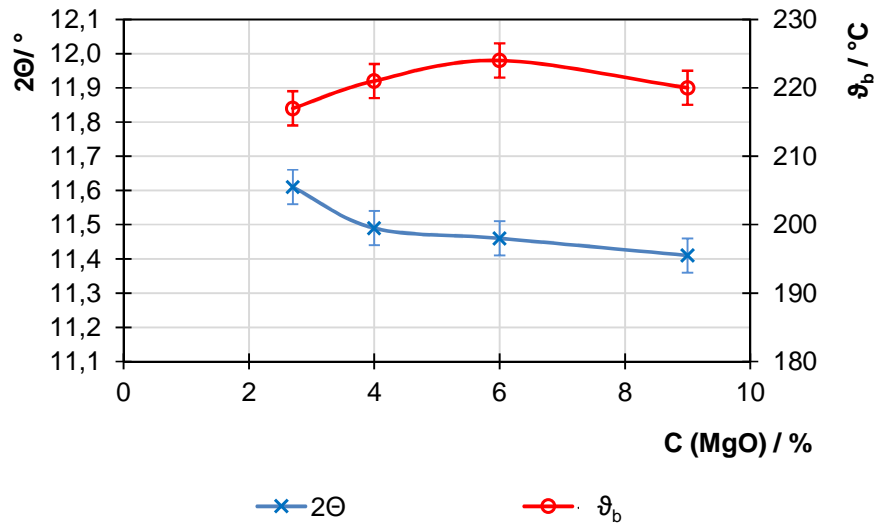


Diagramm 112: Lage des 001-Peaks und der Endtemperatur der Zersetzungssufe  $S_2$ ,  $\vartheta_b$ , von hydrotalcitartigen Al-Mg-Doppelhydroxiden im Röntgendiffraktogramm von hydratisierten Binderleimen, die RTE 3 enthalten in Abhängigkeit des MgO-Gehaltes der Binderleime

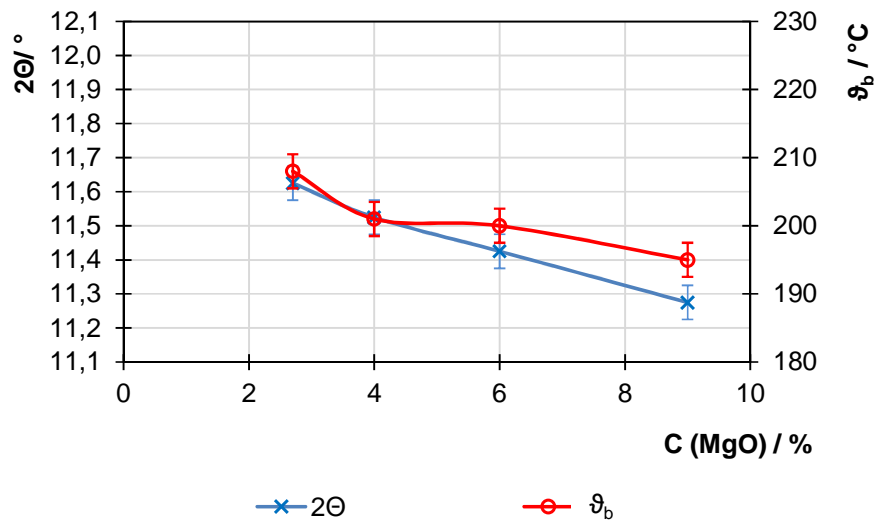


Diagramm 113: Lage des 001-Peaks und der Endtemperatur der Zersetzungssufe  $S_2$ ,  $\vartheta_b$ , von hydrotalcitartigen Al-Mg-Doppelhydroxiden im Röntgendiffraktogramm von hydratisierten Binderleimen, die RTE 1 enthalten in Abhängigkeit des MgO-Gehaltes der Binderleime

## Einfluss der Parameter $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Reaktivität und -Reinheit auf die maximal erzielbare LDH-Ausbeute

Um die maximale LDH-Ausbeute der untersuchten Aluminiumoxide quantitativ auszuwerten wird folgendermaßen vorgegangen:

- Von jedem untersuchten Aluminiumoxid wird nur der Binderleim mit dem MgO-Gehalt ausgewählt, der die höchste LDH-Ausbeute erzielte. Im Falle der Nichtübereinstimmung werden hierzu die TGA-Daten den XRD-Daten vorgezogen.
- Mit den Daten von Taylor [Tay1973] zur Peakverschiebung des 001-Peaks im Röntgendiffraktogramm wird der Substitutionsgrad  $x$  ermittelt.
- Wenn  $x$  bekannt ist, kann die chemische Summenformel für das vorliegende LDH nach den Gleichungen 24 bis 26 aufgestellt werden.
- Darüber hinaus kann der Masseverlust  $S_{2;\text{LDH};\text{Ann}}$  des im hydratisierten Binderleim vorliegenden LDH anhand der Daten von Miyata [Miy1980] bestimmt werden und so aus der TGA des hydratisierten Binderleimes ( $S_{2;\text{P}}$ ) dessen Gehalt an LDH berechnet werden. (siehe Gleichungen 21 - 23)

Bei einigen untersuchten Aluminiumoxiden liegt der kritische MgO-Gehalt, an dem die maximale LDH-Ausbeute vorliegt, oberhalb oder unterhalb des untersuchten Bereiches von 2,7 % - 9 % MgO. In diesen Fällen liegt die wahre, maximale LDH-Ausbeute höher, als es mit den vorliegenden Daten berechnet werden kann. Dieser Tatsache wird Rechnung getragen, indem nur die oberen Fehlerbalken für die betreffenden Punkte in den nachfolgenden Auswertungen entsprechend um einen zusätzlichen Fehleraufschlag von vereinfacht 50 % vergrößert werden. Bei der Bewertung der Ergebnisse dieser quantitativen Hydratphasenbestimmung ist zu beachten, dass, ähnlich wie im vorherigen Kapitel, die folgenden Annahmen getroffen werden müssen:

- Die Probe enthält neben Al-Mg-LDH und Brucit keine weiteren Hydrate oder andere Substanzen, die sich unterhalb von 550°C unter Massenverlust thermisch zersetzen.
- Als Al-Mg-LDH liegt genau eines der von Miyata [Miy1980] beschriebenen Doppelhydroxide vor, sodass deren TGA-Stufen  $S_2$  und  $S_3$  der Literatur entnommen werden können.

Für die Kristallstrukturdaten von Taylor [Tay1973] wurde eine mathematische Beschreibung des Zusammenhangs zwischen dem Substitutionsgrad  $x$  und der Position des 001-Peaks im Röntgendiffraktogramm ermittelt (siehe Diagramm 114 und Gleichung 27).

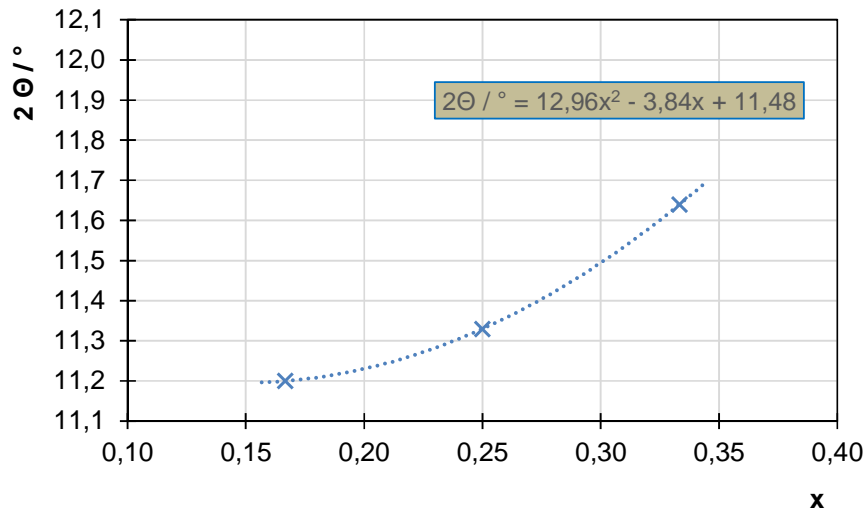


Diagramm 114: Verschiebung des 001-Peaks im Röntgendiffraktogramm von hydrotalcitartigen Al-Mg-Doppelhydroxiden in Abhängigkeit des Substitutionsgrades x und Funktionsgleichung der Trendlinie nach Taylor [Tay1973]

Aus der Funktionsgleichung für die Trendlinie in Diagramm 115 ergibt sich durch Auflösung nach x Gleichung 27. Diese gilt streng genommen nur für  $11,2^\circ < 2\Theta < 11,7^\circ$ . Da in den XRD-Analysen aber auch Peakverschiebungen bis  $11,9^\circ$  beobachtet wurden, wird eine Extrapolation durchgeführt.

$$x = \sqrt{\left(\frac{2\Theta}{12,96^\circ}\right) - 0,8639} + 0,148 \quad \text{Gl. 27}$$

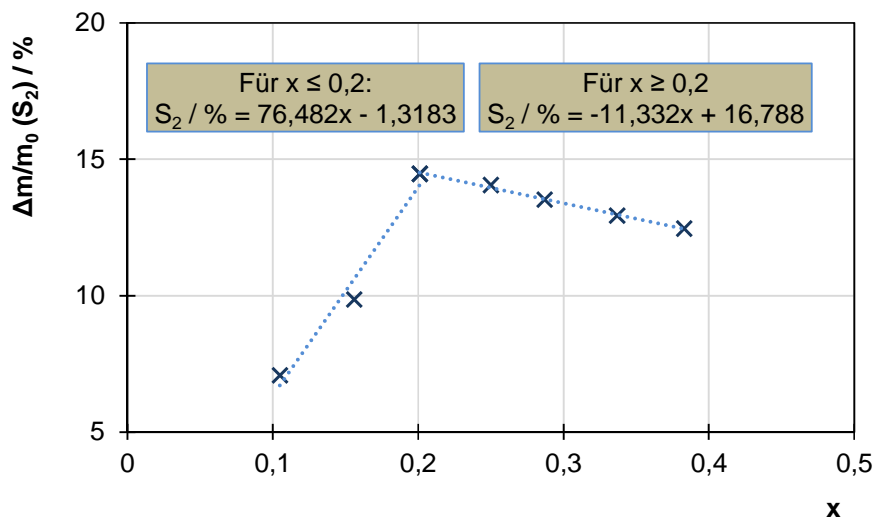


Diagramm 115: Veränderung des Masseverlustes  $S_2$  in der TGA von hydrotalcitartigen Al-Mg-Doppelhydroxiden in Abhängigkeit des Substitutionsgrades x und Funktionsgleichung der Trendlinie nach Miyata [Miy1980]

Diagramm 115 illustriert die Veränderung der Abbaustufe  $S_2$  in der TGA von hydrotalcitartigen Doppelhydroxiden in Abhängigkeit des Substitutionsgrades x. Es stellt sich heraus, dass der eigentliche Al-arme Existenzbereich ( $x \leq 0,2$ ) für diese Arbeit nicht relevant

ist, da derartig niedrige Werte für  $x$  nicht auftraten. Auch im Bereich von Substitutionsgraden von  $0,2 < x < 0,4$  verhält sich  $S_2$  linear, aber weniger steil, als im Al-armen Existenzbereich.

Tabelle 33 fasst die so errechneten Werte zusammen. Um zu bewerten, wie hoch der Anteil des Aluminiumoxides ist, der zu LDH umgesetzt wurde, wird der LDH-Gehalt der hydratisierten Binderleime auch bezogen auf die Eingesetzte Menge Aluminiumoxid bezogen ( $CLDH / C(Al_2O_3)$ ). Die Ablesegenauigkeit der Peakverschiebung in den XRD-Diagrammen ist nur bei den Binderleimen, die eine LDH-Ausbeute über 4 % erzielten, zufriedenstellend ( $\leq 0,05^\circ$ ). Dieses Phänomen hat keinen negativen Effekt auf die Aussagekraft dieser Untersuchung, weil es gerade die Experimente, die zu einer hohen LDH-Ausbeute geführt haben, sind, die dieser Auswertung ihre Aussagekraft verleihen. Die Substitutionsgrade liegen zwischen 0,22 und 0,37, was bedeutet, dass weder der Al-arme ( $x \leq 0,2$ ), noch der Al-reiche ( $x \geq 0,4$ ) Hydrotalcit, wie er von Miyata [Miy1980] identifiziert worden ist, bei der Hydratation der Binderleime entstehen können.

Tabelle 33: Maximale LDH-Ausbeute aller untersuchten Aluminiumoxide

<b>Aluminiumoxid</b>	<b><math>\Delta B_{01000}^\circ C</math></b>	<b><math>\Delta B_{01240}^\circ C</math></b>	<b><math>\Delta B_{01480}^\circ C</math></b>	<b><math>\Delta H_{1240}^\circ C</math></b>	<b><math>\Delta G_{1240}^\circ C</math></b>	<b><u>RTE</u>3</b>	<b><u>RTE</u>1</b>
C (MgO <sub>krit.</sub> ) / %	9	2,7	2,7	6	2,7	9	2,7
Fehleraufschlag / %	50	0	50	0	0	50	0
$S_{2,P}$ / %	0,81	0,21	0,12	0,65	0,16	0,65	0,26
$2\theta$ (001) / °	11,82	11,63	11,67	11,37	11,27	11,41	11,63
$x$	0,37	0,33	0,34	0,26	0,22	0,28	0,33
$S_{2,LDH;Ann.}$ / %	12,63	13,04	12,96	13,82	14,26	13,66	13,05
C (LDH) / %	6,4	1,6	0,9	4,7	1,1	4,8	2,0
C (LDH) / C(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) / %	6,3	1,5	0,9	4,6	1,1	4,6	1,9

Diagramm 116 zeigt den Einfluss der Kalzinationstemperatur des Aluminiumoxides auf die maximale LDH-Ausbeute. Sowohl für die synthetischen, als auch für die kommerziellen Aluminiumoxide kann ein annähernd paralleler Verlauf erkannt werden. Der Grund für die höhere LDH-Ausbeute der kommerziellen Aluminiumoxide im Vergleich zu den synthetischen ist auch in Diagramm 117 zu erkennen, welches den Zusammenhang zwischen dem Na<sub>2</sub>O-Gehalt des Aluminiumoxides und der maximalen LDH-Ausbeute widerspiegelt. Sowohl eine hohe spezifische Oberfläche, die durch geringe Kalzinationstemperatur eingestellt werden kann, als auch ein hoher Na<sub>2</sub>O-Gehalt, eine Verunreinigung, die in

Bayerprozesstonerden üblich ist, wirken sich positiv auf die Fähigkeit des Aluminiumoxides aus, Aluminationen an die Porenlösung abzugeben und sich so an der Hydratationsreaktion zu beteiligen. Ein Reaktivitätssprung zwischen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\Theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  lässt sich nicht erkennen. Zu bemerken bleibt, dass nicht automatisch ein Aluminiumoxid mit möglichst hoher spezifischer Oberfläche zu dem leistungsstärksten Bindemittel führen wird, da der Anmachwasserbedarf eines Aluminiumoxides mit steigender spezifischer Oberfläche ansteigt, falls das Mahlverfahren nicht genügend Zerkleinerungsleistung aufbringt, um die bei der Kalzination entstandenen Aggregate in annähernd einkristalline Primärpartikel aufzuspalten.

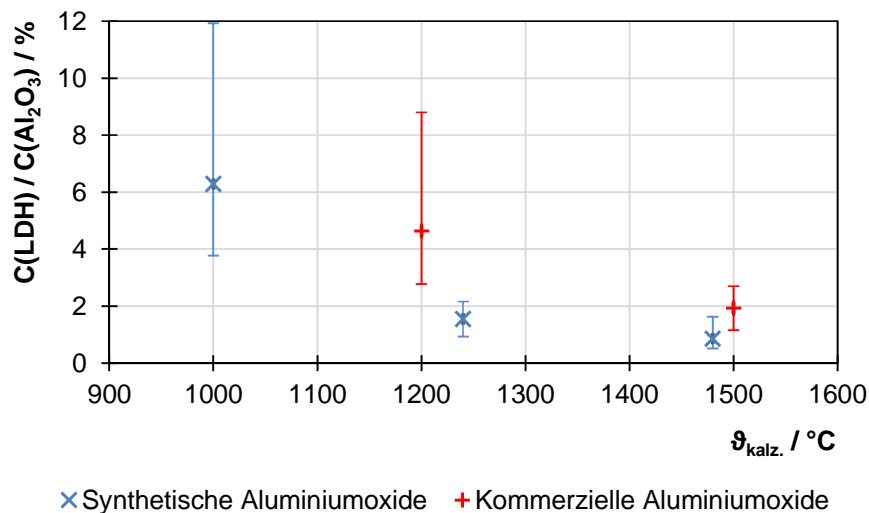


Diagramm 116: Einfluss der Kalzinationstemperatur des Aluminiumoxides auf den maximal erzielbaren LDH-Gehalt des hydratisierten Binderleimes.

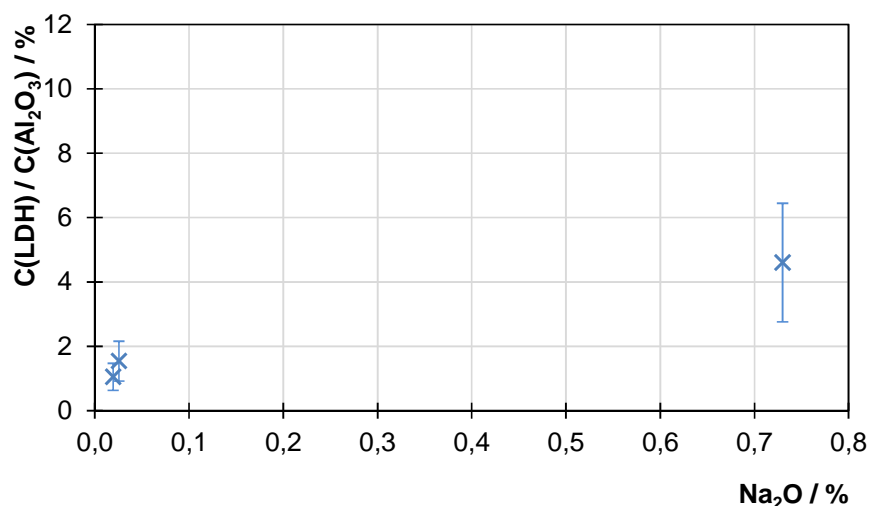


Diagramm 117: Einfluss der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehaltes des Aluminiumoxides auf den maximal erzielbaren LDH-Gehalt des hydratisierten Binderleimes.

Durch Einsetzen des Substitutionsgrades  $x$  in die Gleichungen 25 und 27 lässt sich schließlich ermitteln, wie viele Aluminationen aus dem Aluminiumoxid in dem LDH eingebunden



wurden. So soll überprüft werden, welche Maßzahl für die Reaktivität von Aluminiumoxid für die Anwendung als Bindemittel am aussagekräftigsten ist.

Tabelle 34: Berechnung der Menge an Aluminationen, die im LDH eingebunden sind

<b>Aluminiumoxid</b>	<b><math>\Delta B_{1000^{\circ}C}</math></b>	<b><math>\Delta B_{1240^{\circ}C}</math></b>	<b><math>\Delta B_{1480^{\circ}C}</math></b>	<b><math>\Delta H_{1240^{\circ}C}</math></b>	<b><math>\Delta G_{1240^{\circ}C}</math></b>	<b>RTE 3</b>	<b>RTE 1</b>
$\vartheta_{kalz.}$ / %	1000	1240	1480	1240	1240	1200	1500
$Na_2O$ / °C	0,026	0,026	0,026	0,730	0,020	0,061	0,084
x	0,37	0,33	0,34	0,26	0,22	0,28	0,33
C (LDH) / C( $Al_2O_3$ ) / %	6,3	1,5	0,9	4,6	1,1	4,6	1,9
reagierte Menge $Al(OH)_4^-$ / $\mu mol/g$	293,6	65,3	37,1	155,1	30,4	164,3	81,2

Die Diagramme 118 bis 120 demonstrieren, dass weder die Bestimmung der spezifischen Oberfläche (Cilas), noch die Bestimmung des Chemisorptionsvermögens eine bessere Abschätzung der Reaktivität des Aluminiumoxides in der Anwendung als Bindemittel zulassen, als die spezifische Oberfläche (BET). Solange Aluminiumoxide miteinander verglichen werden, die sich in nichts außer der Partikelgröße voneinander unterscheiden, liefert die BET-Methode Werte, die eine gute Korrelation mit der LDH-Ausbeute aufweisen.  $Na_2O$  erhöht zusätzlich den reaktiven Anteil des Aluminiumoxides, ohne die physikalischen und chemischen Parameter des Aluminiumoxides selbst zu beeinflussen (siehe Diagramm 121). Es kann davon ausgegangen werden, dass die basische Wirkung des Natriumoxides in der Porenlösung die Löslichkeit von  $Al(OH)_4^-$ -Ionen derart erhöht, dass ein signifikant höherer Anteil gelöst werden kann, bevor die Passivierung durch die Hydratbildung einsetzt. Aufgrund der Nichtlinearität der Abhängigkeit zwischen der reagierten Menge  $Al(OH)_4^-$ -Ionen und dem  $Na_2O$ -Gehalt des Aluminiumoxides kann postuliert werden, dass es nicht der Anteil an  $\beta-Al_2O_3$  ist, der für die LDH-Bildung verantwortlich ist.

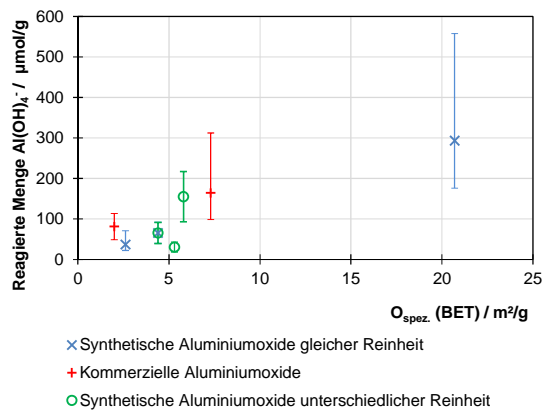


Diagramm 118: Einfluss der spezifischen Oberfläche (BET) auf den reaktiven Anteil des Aluminiumoxides

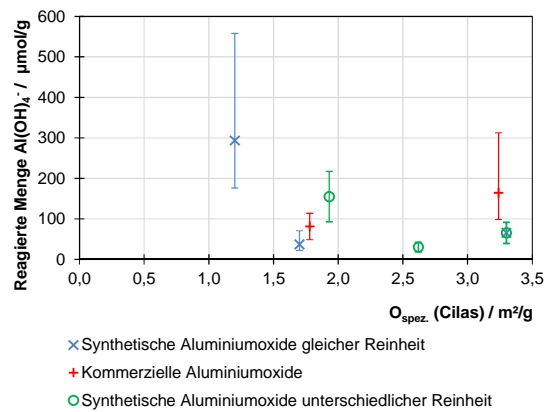


Diagramm 119: Einfluss der spezifischen Oberfläche (Cilas) auf den reaktiven Anteil des Aluminiumoxides

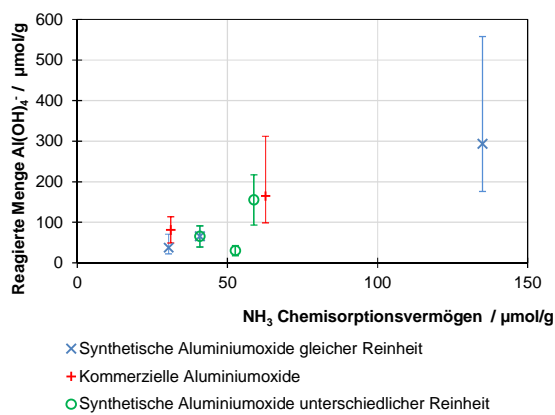


Diagramm 120: Einfluss des Chemisorptionsvermögens auf den reaktiven Anteil des Aluminiumoxides

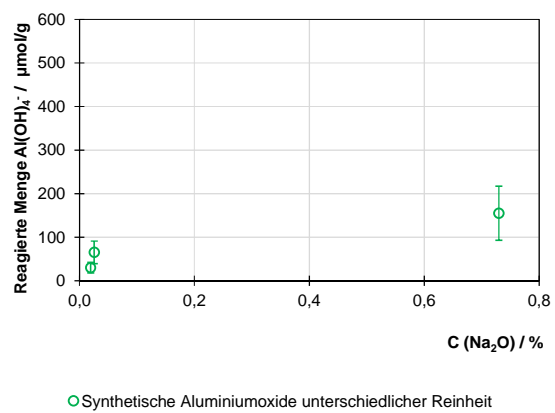


Diagramm 121: Einfluss des Na<sub>2</sub>O-Gehaltes auf den reagierbaren Anteil des Aluminiumoxides (nur Aluminiumoxide, die bei 1240°C kalziniert wurden)

## Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss des Aluminiumoxides auf die Abbindung und Hydratation des alternativen Bindemittels untersucht. Die Reaktivität des Aluminiumoxides wurde durch die Kalzinationstemperatur variiert. Neben der Reaktivität war die chemische Reinheit die zweite variable Eigenschaft des Aluminiumoxides, die untersucht wurde. Da die Binderleime im Gegensatz zum vorherigen Kapitel nicht manuell, sondern maschinell gemischt wurden, konnte festgestellt werden, dass sich eine Erhöhung des Energieeintrages beim Mischen positiv auf die Hydratausbeute bei der Hydratation des Bindemittels auswirkt. Die für die maximale Hydratausbeute benötigte MgO-Zugabemenge ( $C(\text{MgO}_{\text{krit.}})$ ) variierte durch die getroffenen Maßnahmen in einem so weiten Bereich, dass diese optimale Zusammensetzung nicht bei allen Aluminiumoxiden im untersuchten Bereich von 2,7 % - 9 % MgO lag. Das führte dazu, dass der maximale reaktive Anteil einiger Aluminiumoxide nicht ermittelt werden konnte. Es konnte nachgewiesen werden, dass sich eine Erhöhung der Reaktivität des Aluminiumoxides, sofern keine Steigerung des Anmachwasserbedarfes vorliegt, verkürzend auf die Abbindezeit des Bindemittels wirkt. Die Anzahl der Aluminationen, die an der Hydratationsreaktion teilnehmen, ist bei verschiedenen Aluminiumoxiden, die sich nur im Kalzinationsgrad unterscheiden, annähernd linear proportional zur spezifischen Oberfläche (BET) des Aluminiumoxides. Die Verunreinigung  $\text{Na}_2\text{O}$  bewirkt eine Erhöhung der Löslichkeit von Aluminationen in der Porenlösung und fördert somit ebenfalls eine hohe LDH-Ausbeute. Ferner konnte gezeigt werden, dass das Hydratationsprodukt der Reaktivtonerde-Magnesia-Mischungen eine variable Stöchiometrie besitzt, die sich am MgO-Gehalt des Binderleimes orientiert. Bei dem MgO-Gehalt der maximalen LDH-Ausbeute konnte eine annähernd ideale hydrotalcitähnliche Stöchiometrie, in der 26 % aller Kationenplätze durch Al-Ionen besetzt sind, nachgewiesen werden. Bei MgO-Gehalten unterhalb des LDH-Maximums ist das Doppelhydroxid im Vergleich dazu Magnesium-arm.

### 4.3. Finale Charakterisierung des alternativen Bindemittelsystems

Als Zusammenfassung der Erkenntnisse aus den Kapiteln 4.1. und 4.2. wird ein optimiertes, alternatives Bindersystem hergestellt, welches ein Eigenschaftsprofil aufweist, das einen guten Kompromiss aus den folgenden Vorgaben darstellt:

- Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Komponente sollte als  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  vorliegen, nicht in Form von Übergangsmodifikationen.
- Die spezifische Oberfläche des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sollte so hoch wie möglich sein, um eine maximale LDH-Ausbeute zu ermöglichen.
- Die spezifische Oberfläche des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sollte so niedrig wie nötig sein um eine Aufmahlbarkeit bis zur Primärkristallgröße zu ermöglichen und so einen möglichst niedrigen Wasserbedarf des Bindemittels / Betons zu erreichen.
- Der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sollte bei ca. 0,3 % liegen.
- Die zweitfeinste  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Komponente des Betons soll ebenfalls im Bindemittel enthalten sein, um eine bimodale Korngrößenverteilung zu bilden. (vgl. Fang *et al.* [Fan1995])
- Das Bindemittel sollte einen optimalen Gehalt an TNC enthalten, um die maximale LDH-Ausbeute und Festigkeit zu erzielen
- Eine sehr geringe Zugabe von PAE 3 soll zwar eine verbesserte Fließfähigkeit bei höheren  $\text{MgO}$ -Gehalten gewährleisten, aber den festigkeitsschädlichen Effekt von PAE minimal halten.
- Es wird die Magnesiumoxidqualität  $\text{MgO}_{\text{caust}}$  verwendet für eine relativ reine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Masse (vgl. Kap. 4.2.1.).
- Der  $\text{MgO}$ -Gehalt des Bindemittels soll möglichst nah am LDH-Maximum liegen, aber niedrig genug um optimale Konsistenz bei minimalem Anmachwasserbedarf zu gewährleisten.

Es wird ein Testbeton entwickelt, der mit diesem speziellen Bindemittelsystem optimale Fließeigenschaften bei geringstem Wassergehalt aufweist und einen praxisgerechten Kornaufbau nach dem Modell von Andreasen besitzt.

Kapitel 4.3.1. beschreibt die Untersuchung dieses Bindemittels mithilfe von Porenlösungsuntersuchungen, um den Abbindemechanismus weiter aufzuklären.

In Kapitel 4.3.2. beschreibt schließlich den Vergleich des Modellbetons mit einem CAC-gebundenem Beton im Hinblick auf seine Anwendungseigenschaften.

### Herstellung des Bindemittels

Als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Komponente wurde im Technikum des Industriepartners eine neue, bimodale Reaktivtonerde (BTE 2) hergestellt, die möglichst nah an die o.g. Anforderungen herankommt. Die chemische und physikalische Analyse dieses Aluminiumoxidpulvers ist in Tabelle 49 in Anhang 6.2. aufgeführt. Ein Abstrich musste im  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt gemacht werden, da der Industriepartner kein  $\text{Na}_2\text{O}$ -reiches Aluminiumoxid mit entsprechend kleiner Primärkristallgröße herstellt. Durch die lange Mahlung in der Technikumsanlage wurde ein relativ hoher Anteil an  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  als Abrieb der Mahlkugeln in die neue Reaktivtonerde eingetragen, sodass deren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt nur noch bei 99 % liegt.

Durch Optimierung des TNC-Gehaltes nach der Methode, wie in Kapitel 4.1.3. beschrieben, konnte festgelegt werden, dass das Bindemittel mit 0,5 % TNC und 0,06 % PAE 3 versetzt werden muss. Der  $\text{MgO}$ -Gehalt zur Erreichung der maximalen Festigkeit wurde nach der gleichen Methode wie in Kapitel 4.2.1. ermittelt und beträgt 8,5 % für  $\text{MgO}_{\text{caust}}$  (siehe Tabelle 51 in Anhang 6.2.).

### Charakterisierung des Bindemittels

Tabelle 35 stellt die chemischen und physikalischen Eigenschaften des alternativen Bindemittelsystems dar. Diagramm 122 beschreibt die Korngrößenverteilung und zeigt eine trimodale Ausprägung. Abbildung 32 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Bindersystems und veranschaulicht die bimodale Korngrößenverteilung des Aluminiumoxides und die bis zu 10  $\mu\text{m}$  großen  $\text{MgO}$ -Aggregate, welche die dritte und größte Fraktion der Korngrößenverteilung stellen.

[Dün2016]

Tabelle 35: Chemische und physikalische Analyse des alternativen Bindersystems nach Dünzen *et al.* [Dün2016]

Analyse	Gehalt
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / %	90,7
MgO / %	8,2
CaO / %	0,16
Na <sub>2</sub> O / %	0,29
SiO <sub>2</sub> / %	0,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / %	0,06
TiO <sub>2</sub> / %	0,01
K <sub>2</sub> O / %	< 0,01
ZrO <sub>2</sub> / %	< 0,01
O <sub>spez.</sub> (BET) / m <sup>2</sup> /g	8,39
O <sub>spez.</sub> (Cilas) / m <sup>2</sup> /g	7,18
Glühverlust 20°C - 1000°C / %	2,07
D <sub>10</sub> / µm	0,46
D <sub>50</sub> / µm	2,52
D <sub>90</sub> / µm	18,02

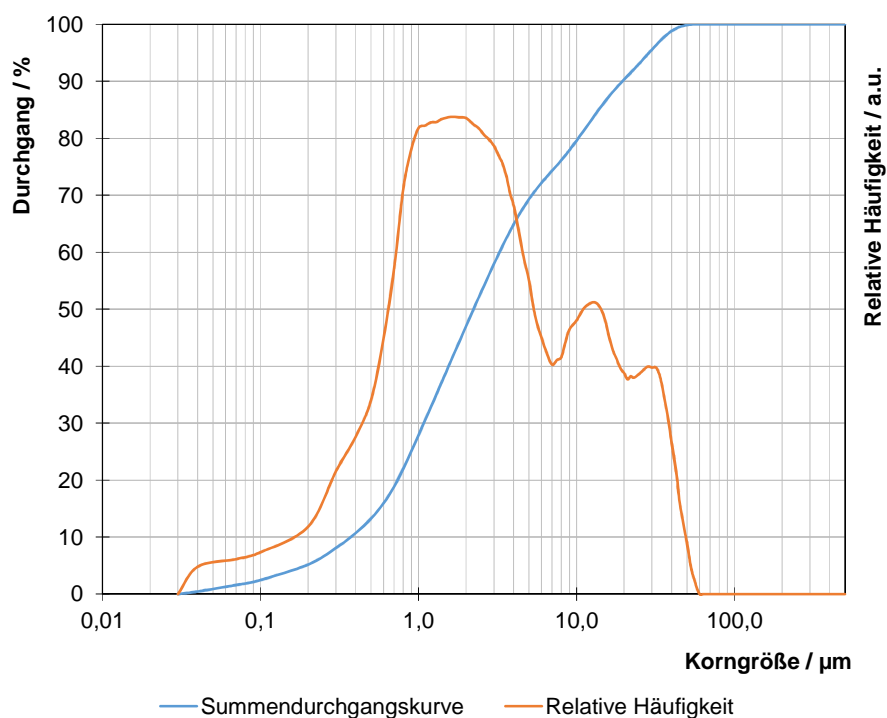


Diagramm 122: Korngrößenverteilung des alternativen Bindemittels nach Dünzen *et al.* [Dün2016]

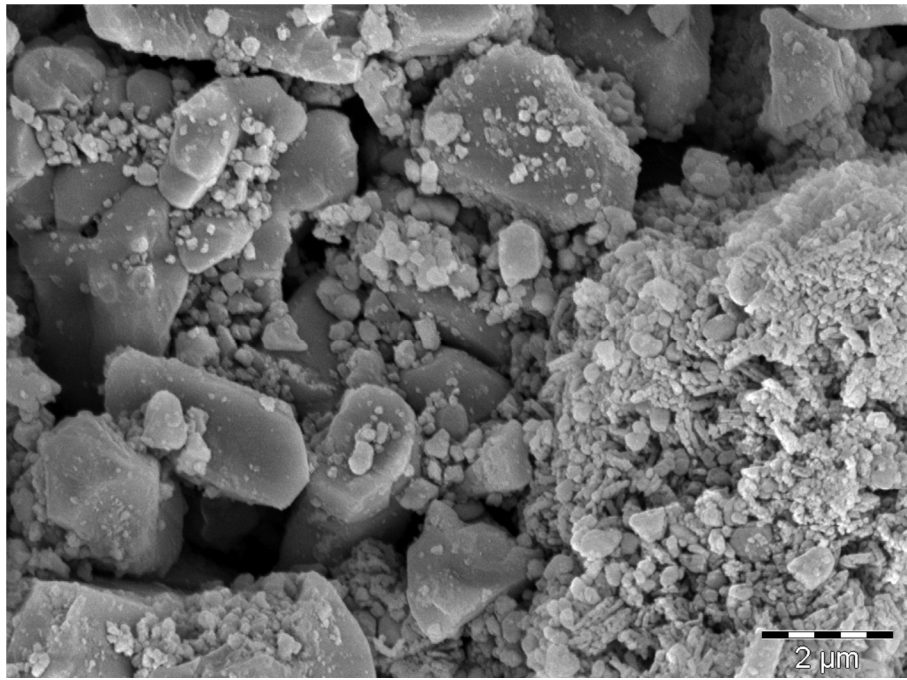


Abbildung 32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des alternativen Bindersystems nach Dünzen *et al.* [Dün2016]

### 4.3.1. Untersuchung des Reaktionsverlaufes

#### Ziel

Die Veränderung des Ionenhaushaltes der Porenlösung während der Abbindung bei gleichzeitiger Betrachtung des Verlaufes der Erstarrung soll Aufschluss über den Reaktionsmechanismus geben.

#### Durchführung

Das alternative Bindemittelsystem wurde mit 14 ml Wasser je 100g Binder zu einem fließfähigen Binderleim angemischt. Gemischt wurde für 10 min in einem Eirich Intensivmischer bei 500 U/min. Die Abbindezeit wurde mittels des Vicattests bestimmt. Zusätzlich dazu wurde der Verlauf der Erstarrung mittels der Ultraschalllaufzeit beobachtet. Aus dem Binderleim wurde nach verschiedenen Erstarrungszeiten Porenlösung extrahiert, um den Gehalt an Al-, Mg- und Na-Ionen und den pH-Wert zu bestimmen. Desweiteren wurde die elektrische Leitfähigkeit, die Schallgeschwindigkeit und die Temperatur des Binderleimes kontinuierlich über den Verlauf der Erstarrung in einem externen Prüflabor bestimmt. Es ist anzumerken, dass der Binderleim im externen Prüflabor mit einem Hobartmischer für 10 min gemischt wurde, anstatt mit einem Eirich Intensivmischer. Die übrigen Prüfbedingungen waren identisch zu der eigenen Prüfmethode. Der Binderleim wurde für 24 h ab Zugabe des Wassers bei 25°C hydratisiert, für weitere 24 h im Trockenschrank bei 110°C getrocknet und schließlich aufgemörsert. Von dem Pulverpräparat wurden TGA und XRD-Analysen durchgeführt um den Hydratgehalt zu bestimmen.

[Dün2016]

#### Ergebnisse und Diskussion

##### Quantitative Ermittlung des Hydratationsumsatzes

Diagramm 123 zeigt das Röntgendiffraktogramm des hydratisierten Binderleimes. Die starke Ausprägung des LDH-Peaks (001) lässt auf einen hohen Hydratationsumsatz schließen. Die Position des Peakmaximums liegt bei  $2\Theta = 11,66^\circ$  und weist auf einen Mg-armen Hydrotalcit mit einem Substitutionsgrad von  $x = 0,33$  (vereinfacht:  $x = 1/3$ ) hin (vgl. Taylor [Tay1973]).



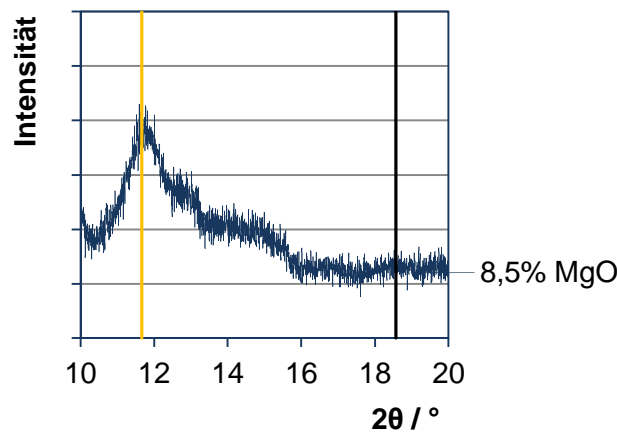


Diagramm 123: Röntgendiffraktogramm des hydratisierten Binderleimes des alternativen Bindersystems im Winkelbereich  $10^\circ < 2\theta < 20^\circ$  nach Dünzen *et al.* [Dün2016]

| Hydrotalcit

| Brucit

Da am LDH-Maximum bereits ein Al-armer Hydrotalcit entstehen sollte (vgl. Kap. 4.2.2.) kann rückgeschlossen werden, dass das alternative Bindersystem nicht am LDH-Maximum eingestellt ist und der MgO-Gehalt unter dem Maximum liegt um eine optimale Fließfähigkeit sicherzustellen. Setzt man x in die Gleichungen 24 und 26 ein, erhält man die Summenformel des hypothetischen Hydratationsproduktes (F. 4).



Da aber kein signifikanter Anteil an Carbonaten mit den Edukten zugeführt worden ist, wird angenommen, dass Carbonatanion in der Zwischenschicht teilweise oder ganz durch Hydroxidionen substituiert ist. In diesem Falle ergibt sich für das Hydratationsprodukt die Summenformel F. 5.



Die thermische Zersetzung des Hydratationsproduktes kann anhand der Regressionsformel in Diagramm 115 berechnet werden. Den in den Kapiteln 4.2.1. und 4.2.2. getroffenen Annahmen unterliegen auch die Daten für die Zersetzungsstufen des Hydratationsproduktes in der TGA (siehe Tabelle 36)

[Dün2016]

Tabelle 36: Quantifizierung der thermischen Zersetzungsstufen des Hydrotalcits, der bei der Hydratation des alternativen Bindersystems entsteht nach Dünzen *et al.* [Dün2016]

<u>Zersetzungsstufe</u>	<u><math>\Delta m/m_0</math> / %</u>
110°C- $\vartheta_b$ (S <sub>2</sub> )	13,1
$\vartheta_b$ -550°C (S <sub>3</sub> )	30

Die TGA des hydratisierten Binderleimes (siehe Diagramm 124) ermöglicht somit eine quantitative Bestimmung des Hydratgehaltes nach den Gleichungen 21 und 23 (siehe Tabelle 37).

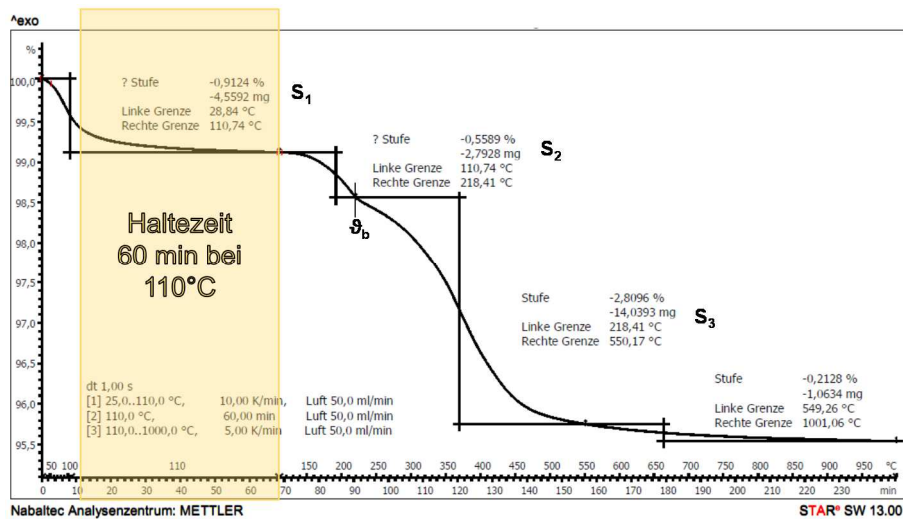


Diagramm 124: TGA des hydratisierten Binderleimes aus dem alternativen Bindersystem mit 8,5 % MgO nach Dünzen *et al.* [Dün2016]

S<sub>1</sub>: 0,905 %      S<sub>2</sub>: 0,582 %      S<sub>3</sub>: 2,787 %       $\vartheta_b$ : 221,7°C

Tabelle 37: Quantitative Bestimmung des Hydratgehaltes des hydratisierten Binderleimes nach Dünzen *et al.* [Dün2016]

<u>Hydrat</u>	<u>C / %</u>
Hydrotalcit	4,44
Brucit	4,85

Da der Phasenbestand des Bindersystems vor und nach der Hydratation bekannt ist, kann auch der Reaktionsumsatz (siehe Tabelle 38) und die Volumenänderung der Hydratationsreaktion (siehe Tabelle 39) errechnet werden. Dabei ist zu bedenken, dass der Hydrotalcitgehalt, der aus den TGA-Daten berechnet wird, aufgrund des in Kapitel 4.2.1. diskutierten Korngrößeneffektes (vgl. Seite 118) wahrscheinlich zu niedrig ausfällt.

Tabelle 38: Quantitative Bestimmung des Reaktionsumsatzes der Oxide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO zu den Hydraten Hydrotalcit und Brucit nach Dünzen *et al.* [Dün2016]

<u>Reaktion</u>	<u>Reaktionsumsatz</u>	<u>Bezugsgröße</u>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> zu Hydrotalcit	1,1 %,	bezogen auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MgO zu Hydrotalcit	18,8 %,	bezogen auf MgO
MgO zu Brucit	41,2 %,	bezogen auf MgO
MgO zu Hydrotalcit + Brucit	59,9 %,	bezogen auf MgO
Reaktionsumsatz gesamt	6,1 %,	bezogen auf die Trockenmasse des Bindersystems

Tabelle 39: Volumenänderung des Bindersystems durch die Hydratation

<u>Volumenänderung</u>	<u>Bezugsgröße</u>
10,1 %	Das Volumen der Trockenmasse des Bindersystems
-1,5 %	Das Volumen der Trockenmasse des Bindersystems plus das Volumen des für die Hydratation benötigten Wassers

### Vorgänge in der Porenlösung

Diagramm 125 illustriert den Verlauf der vier bestimmten Ionentypen. Die Diagramme 126 und 127 zeigen den Verlauf der Konzentration der Aluminat- und Magnesiumionen in der Porenlösung während der Abbindereaktion. Zunächst ist festzustellen, dass mit den bestimmten Ionentypen keine Ladungsneutralität in der Porenlösung herrschen kann, da zweifelsfrei in der Porenlösung vorhandene Anionen wie Zitrat-, Carbonat- und Chloridionen aufgrund der geringen Menge an extrahierter Porenlösung nicht quantitativ bestimmt werden konnten. Die Veränderung der Ionenkonzentrationen in der Porenlösung kann nur im Zeitfenster von 50 min bis 450 min beobachtet werden. Die Porenlösung einer kürzeren Hydratationszeit als 50 min konnte nicht entnommen werden, weil der Aufwand für die Extraktion zu groß war. Die Porenlösung einer längeren Hydratationszeit als 450 min konnte nicht analysiert werden, weil der Binderleim bereits soweit verfestigt war, dass der Argondruck von 9 bar nicht ausreichte, um eine analysierbare Menge Porenlösung zu extrahieren.

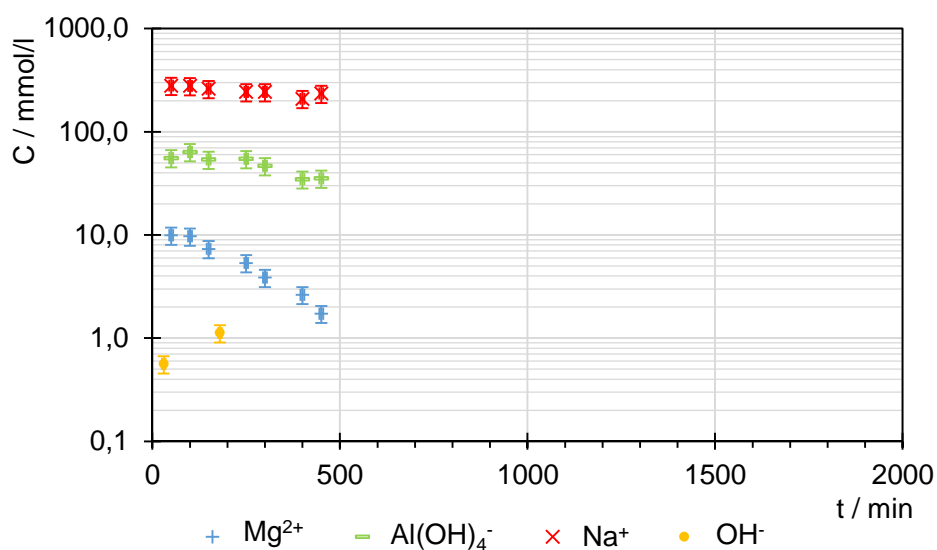


Diagramm 125: Verlauf der Konzentration der Magnesium-, Aluminat-, Natrium-, und Hydroxidionen über die Abbindezeit des optimierten Bindersystems.

In dem beobachteten Zeitfenster fällt die Konzentration der Magnesium- und Aluminationen in der Porenlösung stetig, weil Hydrotalcit ausfällt. Die Lösungs- bzw. Induktionsphase, in der die Ionenkonzentrationen auf die beobachtete Maximalkonzentration ansteigen, ist somit kürzer als 50 min und wurde deshalb nicht erfasst. Ebenfalls fällt die Konzentration der Natriumionen im Verlauf der Abbindezeit ab. Jedoch wurde weder ein natriumhaltiges Hydratationsprodukt nachgewiesen, noch ist die Fällung eines natriumhaltigen Reinstoffes aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit von Natriumverbindungen, zu erwarten. Eine mögliche Erklärung wäre, dass Natriumionen zu geringen Anteilen in das Kristallgitter des Hydrotalcits eingebaut werden.

[Dün2016]

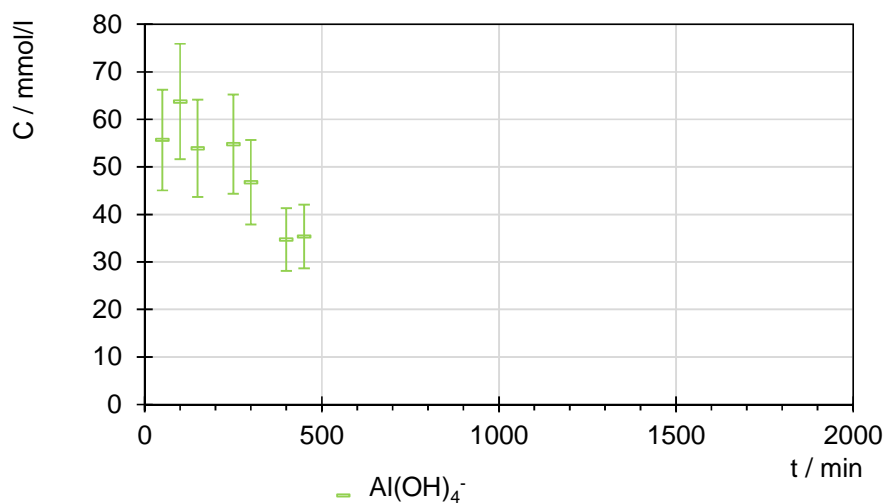


Diagramm 126: Verlauf der Konzentration der Aluminationen über die Abbindezeit des alternativen Bindersystems nach Dünzen *et al.* [Dün2016]

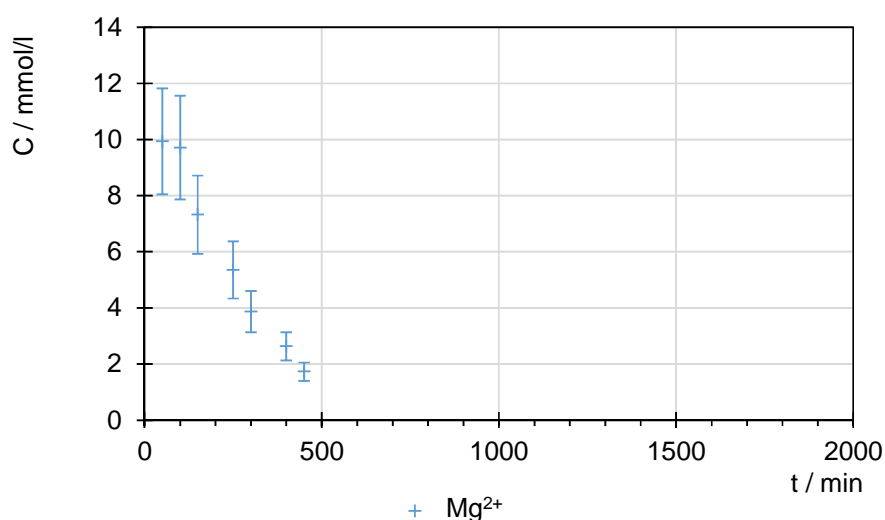


Diagramm 127: Verlauf der Konzentration der Magnesiumionen über die Abbindezeit des alternativen Bindersystems nach Dünzen *et al.* [Dün2016]

Die OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentration hingegen steigt im Verlauf der Abbindereaktion an. Die folgende Modellgleichung (Gleichung 28) soll den Mechanismus illustrieren, der für den pH-Wertanstieg während der Fällung von LDH verantwortlich ist. Dafür wird lediglich die Lösung von Aluminiumoxid und Trinatriumzitrat sowie der Einbau der daraus entstandenen, gelösten Ionen in das LDH-Gitter dargestellt.

Zeile I: Ausgangszustand vor Zugabe des Wassers:

Aluminiumoxid und Trinatriumzitrat liegen ungelöst vor

Zeile II: Zustand während der Lösungs- bzw. Inkubationsphase:

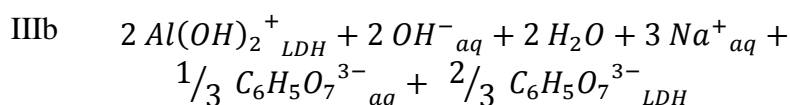
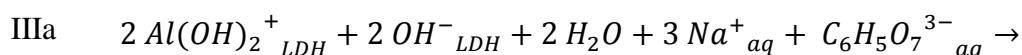
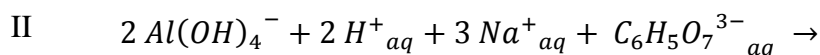
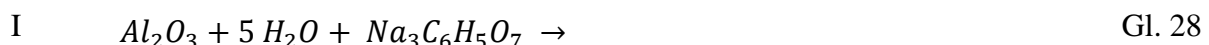
Aluminiumoxid und Trinatriumzitrat liegen vollständig gelöst vor.

Zeile IIIa: Möglicher Zustand während der Kristallisationsphase:

Anionenplätze in der Zwischenschicht werden mit OH<sup>-</sup>-Ionen belegt, dennoch verbleibt für jedes Aluminat, das in die Oktaederschicht eingebaut wird und das nicht durch Lösung nachgefördert wird, ein OH<sup>-</sup>-Ion in der Porenlösung, in diesem Beispiel um ein H<sup>+</sup>-Ion zu neutralisieren.

Zeile IIIb: Alternativer möglicher Zustand während der Kristallisationsphase:

Anionenplätze in der Zwischenschicht werden Anionen aus der Porenlösung belegt. Es verbleiben für jedes Aluminat, das nicht durch Lösung nachgefördert wird, zwei OH<sup>-</sup>-Ionen in der Porenlösung, eins davon, um ein H<sup>+</sup>-Ion zu neutralisieren.



Um einen Eindruck von der Dynamik der Lösungs-Fällungs-Reaktion zu gewinnen, wird die gesamte Menge der Aluminat- und Magnesiumionen, die im Verlauf der Hydratation zu LDH umgesetzt wird, mit der Menge Ionen verglichen, die zum Zeitpunkt der maximalen Übersättigung in der Porenlösung vorhanden ist. Dazu werden beide Größen in der gleichen Einheit, bezogen auf 100 g Bindemittel dargestellt. Dieser Vergleich (siehe Tabelle 40) zeigt, dass sich die Aluminationen zu Beginn mit einer signifikant höheren Geschwindigkeit lösen als die Magnesiumionen. Im Hydratationsprodukt hingegen ist das Verhältnis umgekehrt.

Daraus kann geschlossen werden, dass der Passivierungseffekt, der die Hydratationsreaktion schließlich zum Erliegen bringt, vorzugsweise auf den Aluminiumoxidpartikeln eintritt.

Tabelle 40: Vergleich zwischen der gesamten, zu LDH umgesetzten Ionenmenge und dem höchsten Ionengehalt der Porenlösung bei maximaler Übersättigung

	<u>Gesamt umgesetzt zu</u> <u>LDH</u>	<u>In Porenlösung bei</u> <u>maximaler Übersättigung</u>
$C(Al(OH)_4^-)$ / mmol/100g Binder	19,77	0,89
$C(Mg^{2+})$ / mmol/100g Binder	39,54	0,14

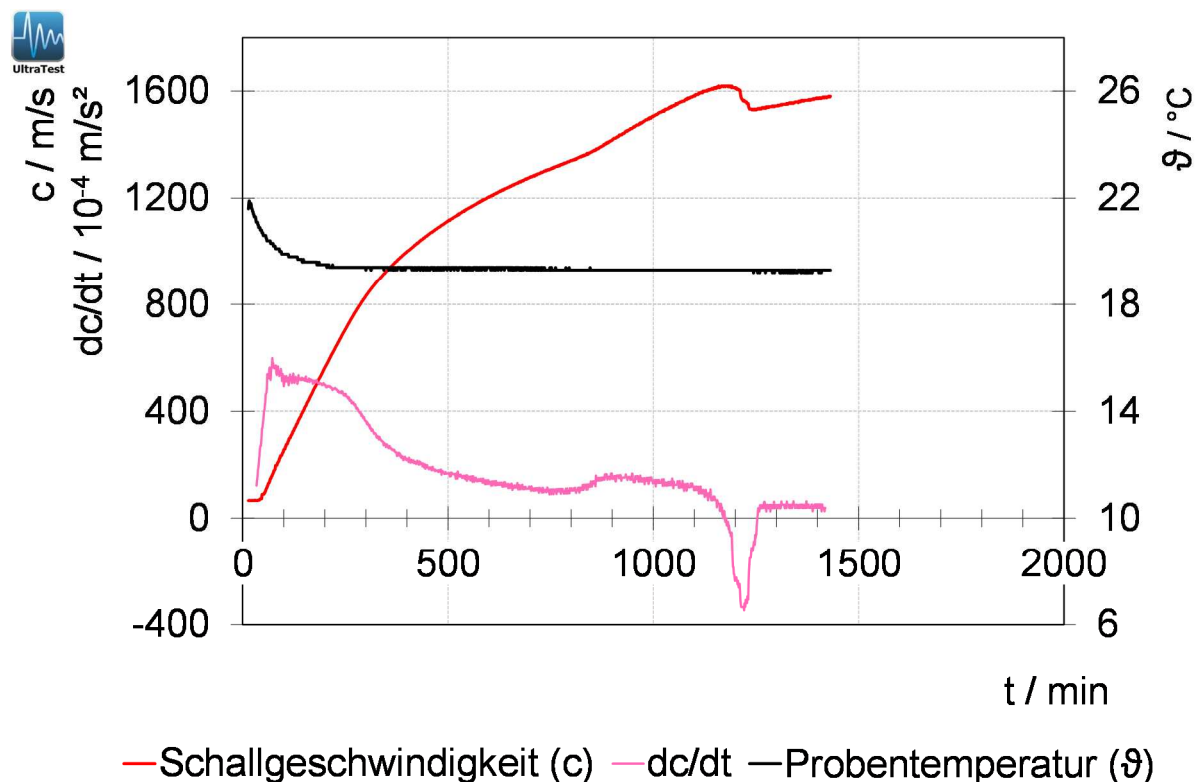


Diagramm 128: Verlauf der Schallgeschwindigkeit und der Proben temperatur über die Abbindezeit des alternativen Bindersystems nach Dünzen *et al.* [Dün2016]. Die Abbindezeit nach Vicat beträgt 360 min.

Diagramm 128 zeigt das Ergebnis der Schalllaufzeitbestimmung und gleichzeitigen Temperaturmessung. Die Schallgeschwindigkeit beginnt erst nach etwa 50 Minuten zu steigen. Dies bestätigt die aufgestellte Hypothese, dass die Induktionsperiode, in der keine Hydrate ausfallen und die Konzentration der Ionen in der Porenlösung ansteigt, so kurz ist, dass sie mit den Porenwasseranalysen (siehe Diagramme 125 und 126) nicht beobachtet wurde. Nach ca. 400 min verlangsamt sich der Anstieg der Schallgeschwindigkeit, um dann mit einer geringeren Steigung noch bis zu einer Hydratationszeit von ca. 1200 min weiter anzusteigen. Die Hydratbildungsphase wird also durch die Porenlösungsuntersuchungen nicht bis zu ihrem Erliegen beobachtet. Der Abbindebeginn, bestimmt nach dem Vicattest, tritt nach

360 min ein. Die Erhärtung ist dann noch nicht abgeschlossen. Eine Freisetzung von Hydratationswärme konnte nicht beobachtet werden. Es ist davon auszugehen, dass die Menge an Reaktionswärme, die bei der Hydratation des alternativen Bindersystems frei wird, so gering ist, und in diesem Messaufbau so schnell abgeführt wird, dass die Temperaturmessung keinen Ausschlag zeigt.

[Dün2016]

Diagramm 129 zeigt das Ergebnis der gleichzeitigen Schalllaufzeit- und Leitfähigkeitsmessung. Dabei ist zu erkennen, dass die Induktionsperiode geringfügig länger (100 min statt 50 min) ist als bei der eigenen Messung, die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Festigkeit aber deutlich kürzer (8,5 h statt 19,5 h) ausfällt. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich in der unterschiedlichen Mischintensität zwischen der eigenen Aufbereitung und der des externen Prüflabors zu suchen. Der Einfluss der Mischintensität sollte in weiterführenden Arbeiten untersucht werden. Die Leitfähigkeit, die in erster Näherung auf den Ionengehalt der Porenlösung schließen lässt, fällt von Beginn der Messung bis zum Ende stetig ab.

[Dün2016]

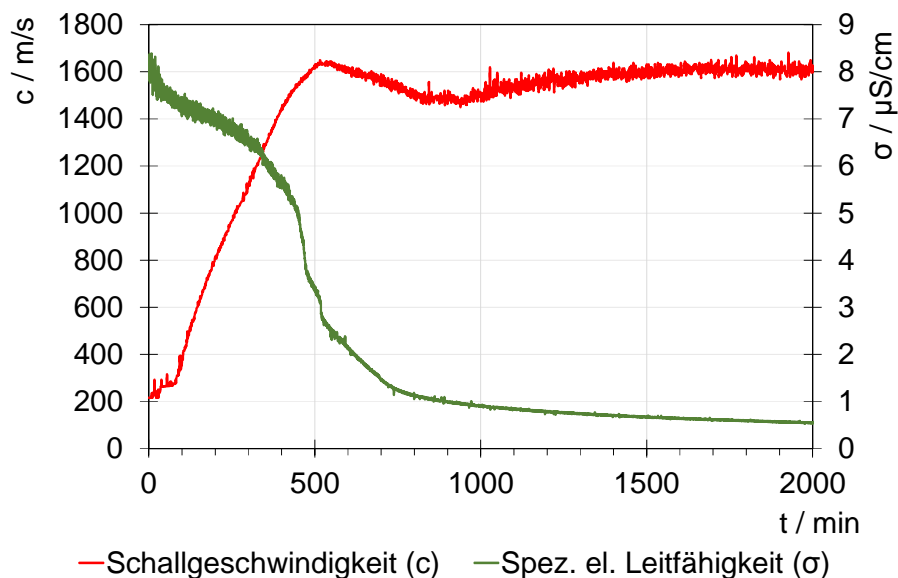


Diagramm 129: Verlauf der Schallgeschwindigkeit und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit über die Abbindezeit des alternativen Bindersystems, bei leicht veränderter Aufbereitung des Binderleims, gemessen von einem externen Prüflabor nach Dünzen *et al.* [Dün2016]

Dabei sind sechs Aspekte zu erkennen:

1. Die eigentliche Lösungsphase, während der die Ionenkonzentration in der Porenlösung auf das beobachtete Übersättigungsniveau ansteigt, konnte auch bei der Leitfähigkeitsmessung nicht beobachtet werden, obwohl die Messung bereits 15 min. nach Wasserzugabe begann.
2. In den ersten Minuten der Messung fällt die Leitfähigkeit rasch von ca. 8 auf ca. 7  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ab. Es ist aber noch kein Festigkeitsanstieg zu verzeichnen. Die vorliegenden Daten reichen nicht aus, um zu bewerten, ob dieser Leitfähigkeitsabfall durch die Fällung einer ersten Hydratschicht auf den reaktiven Partikeln verursacht wird. Diese muss nicht zwangsläufig kristallin sein und würde die anschließende Induktionsphase erklären. Alternativ könnte auch die Temperaturveränderung des Binderleimes während der ersten Minuten der Messung ursächlich für die gleichzeitige Leitfähigkeitsänderung sein. Unmittelbar nach dem Mischen ist die Masse aufgrund von Reibung geringfügig erwärmt. Zu Beginn der Messung findet ein Temperatúrausgleich statt.
3. Während der Induktionsperiode, in der noch kein Festigkeitsanstieg zu verzeichnen ist, kann beobachtet werden, dass die Leitfähigkeit bereits sinkt, was darauf schließen lässt, dass bereits in dieser Phase eine geringe Fällung stattfindet.
4. Während der Phase, in der die Festigkeit ansteigt, fällt die Leitfähigkeit mit schwachem Gefälle von ca. 7  $\mu\text{S}/\text{cm}$  auf ca. 5,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ab.
5. In einem kurzen Intervall um den Zeitpunkt herum, an dem die maximale Festigkeit erreicht wird, fällt die Leitfähigkeit rapide von ca. 5,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  auf ca. 2  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ab.
6. Danach fällt die Leitfähigkeit langsam weiter, gegen Ende der Messung werden ca. 0,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  erreicht.

[Dün2016]

In beiden Schalllaufzeitmessungen kann beobachtet werden, dass die Festigkeit nach Erreichen des ersten Maximums wieder kurzzeitig zurückgeht, bevor sie sich in der Abklingphase asymptotisch einer Endfestigkeit annähert [Dün2016]. Als möglicher Grund für einen solchen Effekt kommt eine Umkristallisation der Hydrate in Frage. Hierfür kann einerseits eine vorübergehende Bildung von amorphen Aluminathydraten diskutiert werden, die sich nach einer gewissen Zeit mittels einer Lösungs-Fällungs-Reaktion unter Volumenschwindung in eine kristalline Phase umwandeln, so wie es von Lefèvre *et al.* [Lef2002], Jaworska-Galas *et al.* [Jaw1993] und Racher *et al.* [Rac2005] für die Hydratation



von reinem Aluminiumoxid beschrieben wird (vgl. Kap. 3.1.2.). Andererseits kann auch eine Gefügeschädigung vorliegen, die durch den Kristallisationsdruck von LDH oder Brucit verursacht wird. Für Brucit wird dieses Phänomen von Salomão *et al.* [Sal2011b] und Santos *et al.* [San2015] beschrieben (vgl. Kap. 3.1.3.).

Für die Interpretation der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen ist zu beachten, dass die spezifische elektrische Leitfähigkeit als makroskopische Eigenschaft des Binderleimes, also einer Suspension bestimmt wurde, deren Wassergehalt bei 35 %<sub>vol</sub> liegt. Hinzu kommt eine Tortuosität des Binderleimes, die bewirkt, dass der Strom nicht auf kürzestem Weg, sondern um die Feststoffpartikel herum fließen muss. Beide Phänomene bedeuten, dass die wahre elektrische Leitfähigkeit der reinen Porenlösung deutlich höher ist, als der für den Binderleim gemessene Wert. IM Verlauf der Abbindung verändern sich beide Eigenschaften. Der Volumenanteil der Porenlösung fällt, überschlägig berechnet aus dem für die Hydratation benötigten Wasserbedarf, von 35 %<sub>vol</sub> auf 28,5 %<sub>vol</sub>, die Tortuosität steigt an und somit auch die effektive Weglänge für den Stromfluß. Diese Betrachtung ergibt ein Absinken der elektrischen Leitfähigkeit von min. 18,6 %, bedingt durch die Hydratentstehung und ohne, dass sich die Ionenkonzentration in der Porenlösung ändert.

#### Reaktionsmodell

Phase 0	<b>Spontanreaktionen</b>
Oberflächliche Hydratation der reaktiven Partikel	[Hei2007]
Ausbildung der elektrischen Doppelschicht	[Hei2007]
Auflösung der gut löslichen Bestandteile (NaHCO <sub>3</sub> , Verflüssiger)	---

Phase 1	<b>Lösung</b>
In Lösung gehen der hydroxylierten Oxide (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und MgO)	
Übersättigung der Lösung an Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> und Mg <sup>2+</sup>	

Abbildung 33 zeigt schematisch die Zustände im Binderleim bevor die Abbindung einsetzt. Der pH-Wert der Porenlösung in dieser Phase liegt mit 10,75 zwischen den beiden isoelektrischen Punkten für Aluminiumoxid (9,5) und Magnesiumoxid (12). Die daraus resultierende, entgegengesetzte Oberflächenladung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und MgO-Partikel erklärt, warum ein Verflüssiger mit sterischer Wirkung nötig ist, um die Suspension zu stabilisieren und Coagulation zu verhindern.

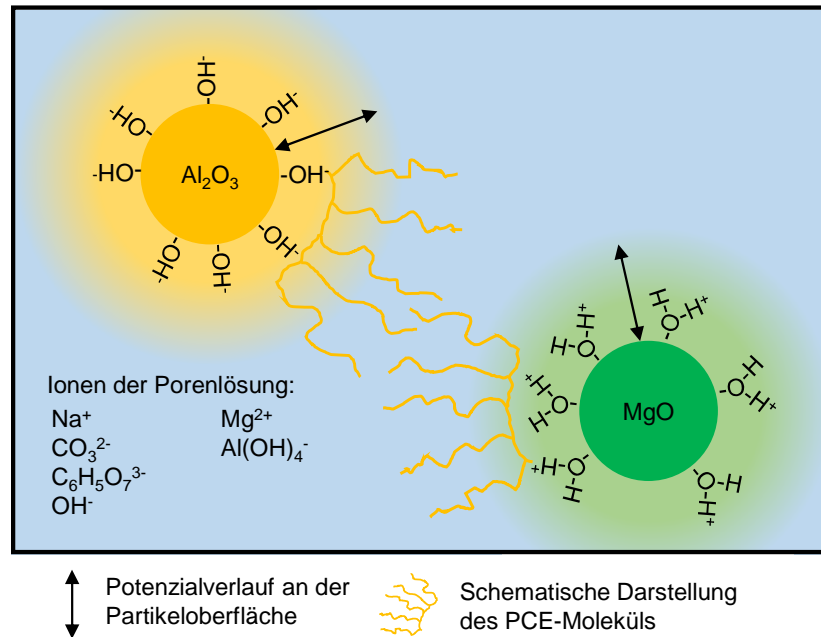


Abbildung 33: Modellhafte Darstellung der Zustände im Binderleim am Ende von Phase 1 der Hydratation

Phase 2	<b>Induktionsphase</b>
Noch keine signifikante Fällung von LDH	
Keine weitere Lösung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{MgO}$	

Da in der Induktionsphase noch keine Festigkeitsentwicklung stattfindet und die Ionenkonzentration in der Porenlösung übersättigt bleibt, kann postuliert werden, dass in dieser Phase noch keine signifikante Fällung von LDH stattfindet. Daraus lässt sich folgern, dass die Bildung von Kristallisationskeimen noch nicht stattgefunden hat. Zu den Phänomenen der Induktionsphase gehört auch die Ausbildung einer ersten, passivierenden Hydratschicht, wie sie von Götz-Neunhoffer [Göt2006], Lefèvre *et al.* [Lef2002] oder Kitamura *et al.* [Kit1995] beschrieben wird. Da während der Induktionsphase weder die  $\text{Al(OH)}_4^-$ , noch die  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionenkonzentration ansteigt, kann angenommen werden, dass eine solche Hydratschicht auch hier vorliegt.

Phase 3	<b>Fällungsphase</b>
Wird durch Keimbildung eingeleitet	
Fällungsgeschwindigkeit von LDH und Festigkeitsanstieg sind zu Beginn dieser Phase maximal.	
Die Lösungsgeschwindigkeit steigt wieder an. ( $V_{\text{L;MgO}} \gg V_{\text{L;Al}_2\text{O}_3}$ )	

Phase 4	<b>Passivierungsphase</b>
Lösungsgeschwindigkeit fällt aufgrund von Oberflächenpassivierung stark ab.	
Fällungsgeschwindigkeit fällt nur leicht ab, da die Ionenkonzentrationen von $\text{Al(OH)}_4^-$ und $\text{Mg}^{2+}$ immernoch oberhalb des Sättigungsniveaus liegen.	
Festigkeit steigt weiter an.	

Abbildung 34 illustriert schematisch die Zustände im Binderleim in Phase 4 der Hydratation. Die LDH-Kristalle scheiden sich bevorzugt auf den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln ab und hemmen so die fortschreitende Lösung von Aluminationen.

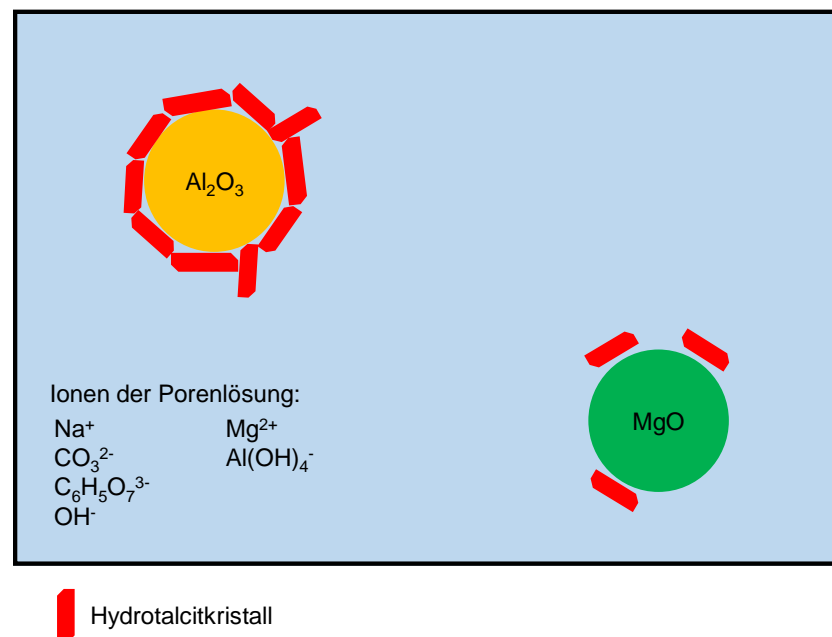


Abbildung 34: Modellhafte Darstellung der Zustände im Binderleim in Phase 4 der Hydratation des alternativen Bindersystems

Phase 5	<b>Abklingphase</b>
Lösungsgeschwindigkeit minimal, Passivierung maximal.	
Fällungsgeschwindigkeit ebenfalls minimal. Die Ionenkonzentrationen von $\text{Al(OH)}_4^-$ und $\text{Mg}^{2+}$ liegen auf Sättigungsniveau.	
Festigkeitsanstieg läuft asymptotisch gegen Null.	
Die Reaktion kommt praktisch zum Erliegen, bevor eins der Edukte verbraucht ist.	

Die folgenden Diagramme 130 - 133 illustrieren schematisch den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten und Ionenkonzentrationen über die Phasen der Hydratation des alternativen Bindemittelsystems. Dabei verlaufen der Hydratgehalt ( $C(\text{LDH})$ ), die Festigkeit ( $\sigma$ ) und die Schallgeschwindigkeit ( $c$ ) proportional zueinander und werden im Diagramm durch eine einzige Kurve schematisch dargestellt. Dabei ist  $v_F$  die Fällungsrate einer

Ionensorte, also die Geschwindigkeit, mit der die Ionensorte aus der Porenlösung ausfällt und zur LDH-Bildung beiträgt.  $v_L$  ist die Lösungsrate, also die Geschwindigkeit, mit der sich eine Ionensorte in der Lösung löst und zur Auflösung der reaktiven  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - bzw.  $\text{MgO}$ -Partikel beiträgt. Während die Fällungsraten direkt aus der Bildungsgeschwindigkeit des Hydrates abgeleitet werden, müssen die Lösungsraten indirekt ermittelt werden, indem die Veränderung der Ionengehalte der Porenlösung und die Fällungsrate addiert werden. Die Ionengehalte der Porenlösung wurden aber lediglich in den Phasen 2 und 3 der Hydratation experimentell beobachtet. Für die Phasen 4 und 5 existieren lediglich Hinweise auf den Verlauf der Ionenkonzentrationen in der Porenlösung aufgrund der Leitfähigkeitsmessung.

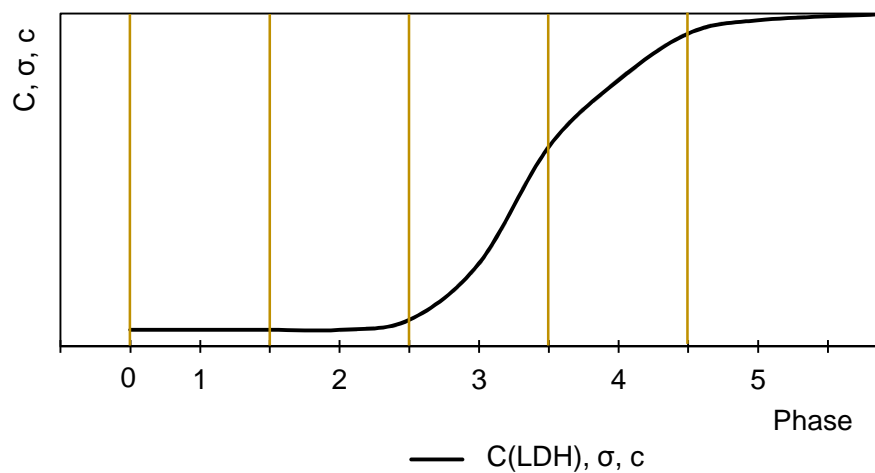


Diagramm 130: Schematischer Verlauf des Hydratgehaltes ( $C(\text{LDH})$ ), der Festigkeit ( $F$ ) und der Schallgeschwindigkeit ( $c$ ) des Binderleimes während der Phasen der Hydratation des alternativen Bindersystems

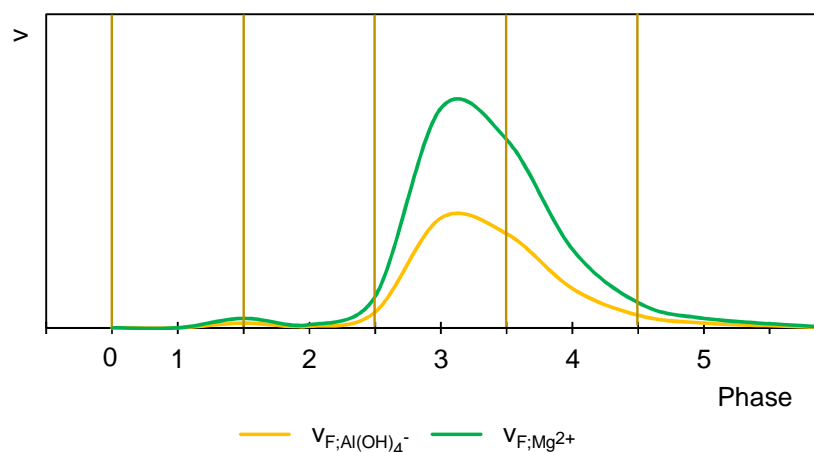


Diagramm 131: Schematischer Verlauf der Fällungsrate von Aluminat- und Magnesiumionen während der Phasen der Hydratation des alternativen Bindersystems

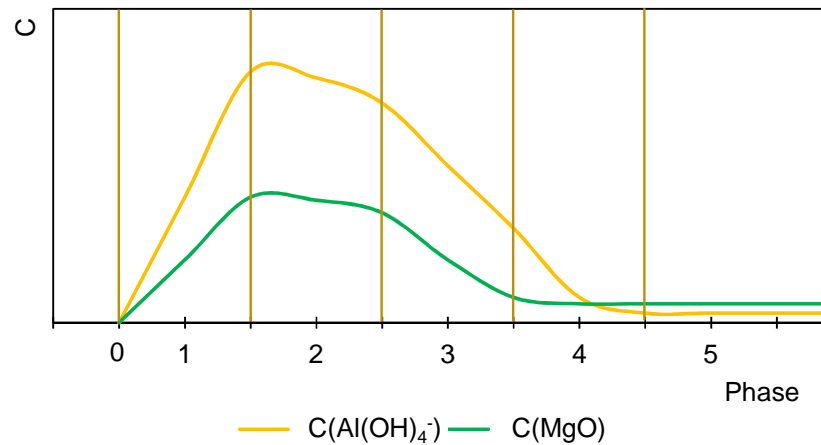


Diagramm 132: Schematischer Verlauf der Konzentration von Aluminat- und Magnesiumionen in der Porenlösung während der Phasen der Hydratation des alternativen Bindersystems

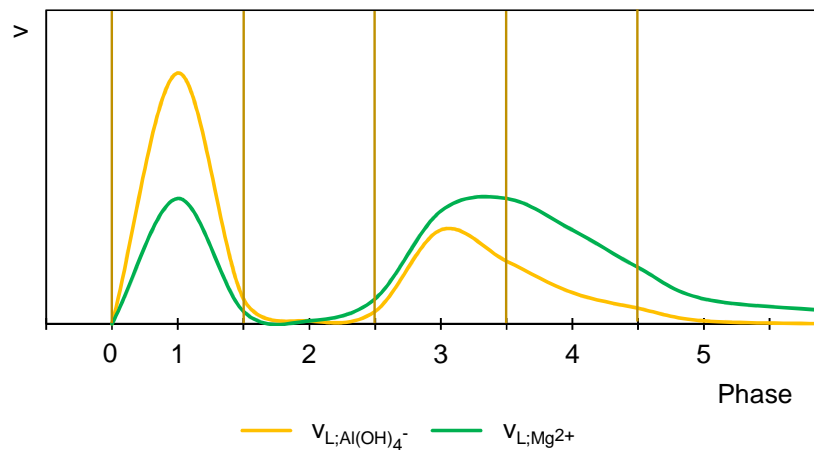


Diagramm 133: Schematischer Verlauf der Lösungsrate von Aluminat- und Magnesiumionen während der Phasen der Hydratation des alternativen Bindersystems

In Phase 5 geht die Hydratationsgeschwindigkeit gegen Null, weil das Fortschreiten der Reaktion durch Passivierung kinetisch gehemmt wird. Das thermodynamische Gleichgewicht, in dem mindestens ein Edukt vollständig verbraucht sein muss, stellt sich im beobachtbaren Zeitraum nicht ein. Die mit dem alternativen hydraulischen Bindersystem erreichbare Festigkeit ist hauptsächlich durch diese kinetische Barriere limitiert.

## Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden der Verlauf und das Ergebnis der Abbindereaktion des alternativen Bindemittelsystems untersucht. Es konnte belegt werden, dass die Abbindereaktion in Phasen verläuft, ähnlich der Interpretation von Kasper *et al.* [Kas2013] für Zement. Für die Abbindereaktion des alternativen Bindemittels spielt die Passivierung der Reaktion durch die neu gebildete Hydratphase eine wichtige Rolle. Sie ist dafür verantwortlich, dass der Reaktionsverlauf praktisch zum Erliegen kommt, lange bevor die Edukte Wasser, MgO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgebraucht sind. Die Aluminiumoxidpartikel werden schneller passiviert, als die MgO-Partikel. Die Volumenzunahme, bezogen auf das trockene Ausgangsvolumen des alternativen Bindemittelsystems durch die Hydratation ist mit ca. 10 % sehr viel niedriger, als die anderer hydraulischer Bindemittel, die ihr Volumen durch die Hydratation annähernd verdoppeln.

### **4.3.2. Vergleich der Anwendungseigenschaften zwischen Tonerdezement und dem alternativen Bindemittelsystem**

#### Ziel

Die Abschlussuntersuchungen sollen die Anwendungseigenschaften des alternativen Bindemittelsystems im direkten Vergleich zu einem CAC-gebundenen Beton darstellen. Dazu wird eine neue Betonrezeptur entwickelt, die auf die bereits bekannten Eigenschaften des alternativen Bindemittelsystems abgestimmt ist. Verglichen werden:

- Konsistenz des Frischbetons
- Abbindezeit
- Festigkeitsentwicklung bei Raumtemperatur und nach Trocknung bei 110°C
- Trocknungsverhalten bei 110°C
- Festigkeitsentwicklung bei thermischer Behandlung bei 400°C und 1500°C
- Gefüge nach Brand bei 1500°C
- Heißstrahlverschleißbeständigkeit
- Korrosionsbeständigkeit gegen eine basische und eine saure Stahlschlacke im statischen Fall
- Korrosionsbeständigkeit gegen eine saure Schlacke im dynamischen Fall

Mangels eines Prüfverfahrens für die Erweichung von feuerfesten Erzeugnissen, oberhalb von 1700°C kann dieser Vergleich nicht stattfinden.

#### Durchführung

Da das alternative Bindemittelsystem nur sehr wenig Hydratphase bildet, wurde eine Vibrationsmasse mit möglichst geringem Wasserbedarf entwickelt. Neben den Bindemitteln wurden nur reine Aluminiumoxide (Sinterkorund, kalzinierte Aluminiumoxide und Reaktivtonerden) für die Entwicklung der Modellrezeptur verwendet. Da die beiden Bindemittel völlig unterschiedliche Korngrößenverteilungen aufweisen, wurden Rohstoffpaare definiert, die aufgrund der Korngröße, Dichte und Gehalt gegeneinander austauschbar sein sollten, ohne die Rheologie und die Packungsdichte des Testbetons zu beeinflussen (siehe Tabelle 41). Die kumulative Partikelgrößenverteilung des Testbetons (siehe Diagramm 134) gilt somit näherungsweise für beide Varianten. Die CPFT-Kurve

verläuft nicht linear, sondern im groben Bereich in Anlehnung an Sarkar *et al.* [Sar2014a] und Das *et al.* [Das2003] etwas steiler. Die Andreasenkurve (Gleichung 16) liefert mit  $D_L = 7000 \mu\text{m}$  und  $q = 0,24$  eine gute Beschreibung der Partikelgrößenverteilung im Bereich von  $2 \mu\text{m} - 7000 \mu\text{m}$  (vgl. Diagramm 392 in Anhang 6.8.). Tabelle 42 zeigt die Rezepturen der beiden Testbetone. Eine Beschreibung der Herstellung der Prüfkörper und der Durchführung der Prüfungen ist Anhang 6.1. zu entnehmen, die tabellarische Zusammenstellung der Rohstoffeigenschaften findet sich in Anhang 6.2.

[Dün2016]

Tabelle 41: Rohstoffpaarungen, die aufgrund annähernd gleicher Korngröße gegeneinander ausgetauscht werden können, ohne Rheologie und Packungsdichte des Betons zu beeinflussen nach Dünzen *et al.* [Dün2016]

<b><u>Rohstoff im zement- freien Beton</u></b>	<b><u>Rohstoff im zement- gebundenen Beton</u></b>	<b><u>Gehalt / %</u></b>
Reaktivtonerdeanteil im Bindemittelsystem (Bimodal)	2 kommerzielle Reaktivtonerden BTE 1 + RTE 3 (1:1)	15
MgO-Anteil im Bindemittelsystem	Tonerdezement CAC 70	1,4
SK 0-45 $\mu\text{m}$	Tonerdezement CAC 70	1,6

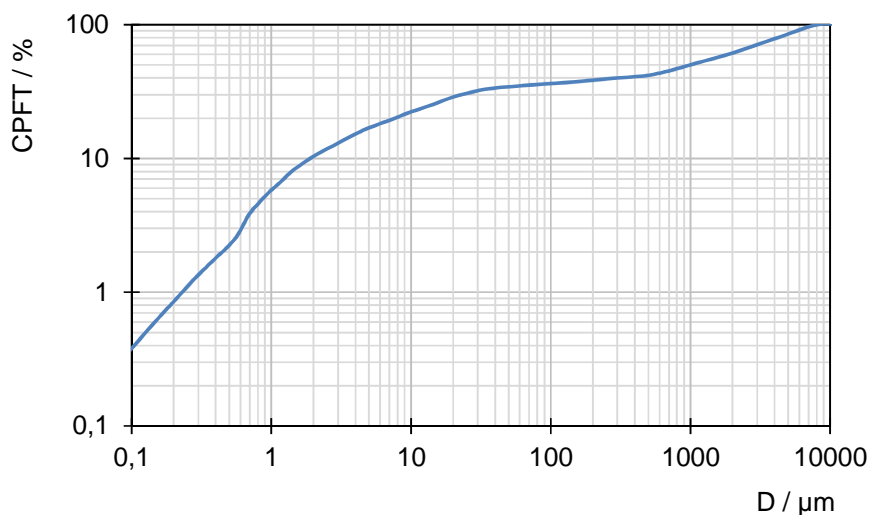


Diagramm 134: Grafische Darstellung der kumulativen Partikelgrößenverteilung des Testbetons nach Dünzen *et al.* [Dün2016]



Tabelle 42: Rezeptur des Testbetons zum Vergleich der Anwendungseigenschaften des alternativen Bindemittelsystems mit denen von Tonerdezement nach Dünzen *et al.* [Dün2016]

<b><u>Rohstoff</u></b>	<b><u>K99-NCC</u></b>	<b><u>K99-ULCC</u></b>
SK 3-6mm / %	30	30
SK 1-3 mm / %	17	17
SK 0,5-1 mm / %	10	10
SK 0-0,5 mm / %	6	6
SK 0-0,3 mm / %	6	6
SK 0-45µm / %	11,35	9,75
KTE 5µm / %	3,25	3,25
BTE 1 / %	0	7,5
RTE 3 / %	0	7,5
Alternatives Bindemittel / %	16,49	0
CAC 70 / %	0	3
<b><i>Summe Feststoff</i></b>	<b><i>100,09</i></b>	<b><i>100</i></b>
PAE 3 / g/100g	0	0,01
TNC / g/100g	0	0,08
Dest. H <sub>2</sub> O / ml/100g	4,4	4,4

## Ergebnisse und Diskussion

### Konsistenz, Packungsdichte und Abbindeverhalten

Wie erwartet, hat der Austausch des Bindemittelsystems keinen Einfluss auf Wasserbedarf, Konsistenz und Packungsdichte des Testbetons (siehe Tabelle 43). Diagramm 135 illustriert den Verlauf der Schallgeschwindigkeit während des Abbindevorganges der beiden Testbetone. Es zeigt deutlich, dass die Festigkeitsentwicklung des alternativen Bindersystems nach der Induktionsperiode deutlich weniger steil verläuft, als die von Zement. Das liegt daran, dass die Abbindekinetik des alternativen Bindersystems sehr viel stärker von Passivierung geprägt ist.

[Dün2016]

Tabelle 43: Konsistenz, Abbindezeit, Rohdichte des Testbetons mit alternativer hydraulischer Bindung und mit CAC-Bindung nach Dünzen *et al.* [Dün2016]

		<b>K99-NCC</b>	<b>K99-ULCC</b>
Ausbreitmaß	/ %	100	100
Abbindezeit <sub>UT,1500m/s</sub>	/ min	391	109
$\rho_R$	/ g/cm <sup>3</sup>	3,06	3,07

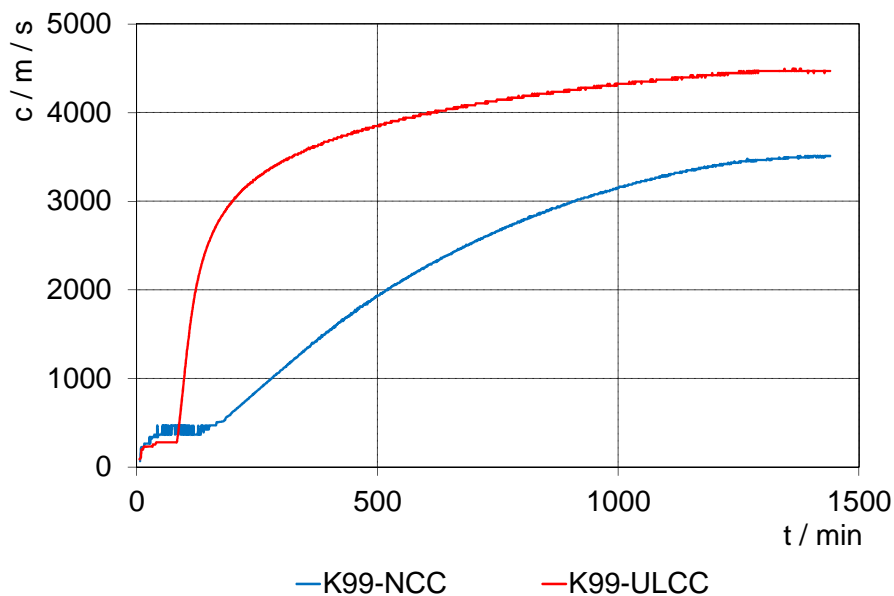


Diagramm 135: Verlauf der Schallgeschwindigkeit über die Abbindezeit des Testbetons mit Bindung durch das alternative Bindersystem und mit CAC-Bindung nach Dünzen *et al.* [Dün2016]

### Trocknungsverhalten

Diagramm 136 zeigt die Trocknungskurve der beiden Testbetone in Anlehnung an das Messverfahren von Cardoso *et al.* [Car2004]. Die Phasen, in denen die Trocknung nicht durch Wägung unterbrochen wurde, sind im Diagramm dadurch gekennzeichnet, dass keine Kreuze auf der Kurve liegen. In diesen Bereichen ist die interpolierte Kurve gestrichelt dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das alternative Bindersystem in einem Betongefüge resultiert, welches eine schnellere Verdampfung des Porenwassers erlaubt. Im Gegensatz zu hydratisierbarer Tonerde entstehen aus dem alternativen Bindersystem kristalline Hydrate und kein oder marginal wenig amorphes Hydrat. Dadurch sollte zunächst ein mit CAC vergleichbares Trocknungsverhalten resultieren. Im Gegensatz zu Zement ist aber der Anteil der Hydrate im Betongefüge geringer, wodurch die Permeabilität des Betongefüges, welches aus dem Einsatz des alternativen Bindersystems resultiert, noch höher ist. Es ist somit davon auszugehen, dass Betonherzeugnisse, die unter Verwendung des alternativen Bindemittelsystems hergestellt wurden, in der Praxis mindestens genauso schnell getrocknet werden können wie

zementgebundene Erzeugnisse. Eine verlängerte Trocknungskurve, so wie sie für Erzeugnisse mit Bindung durch hydratisierbare Tonerde empfohlen wird, ist offensichtlich für das alternative Bindersystem nicht notwendig.

[Dün2016]

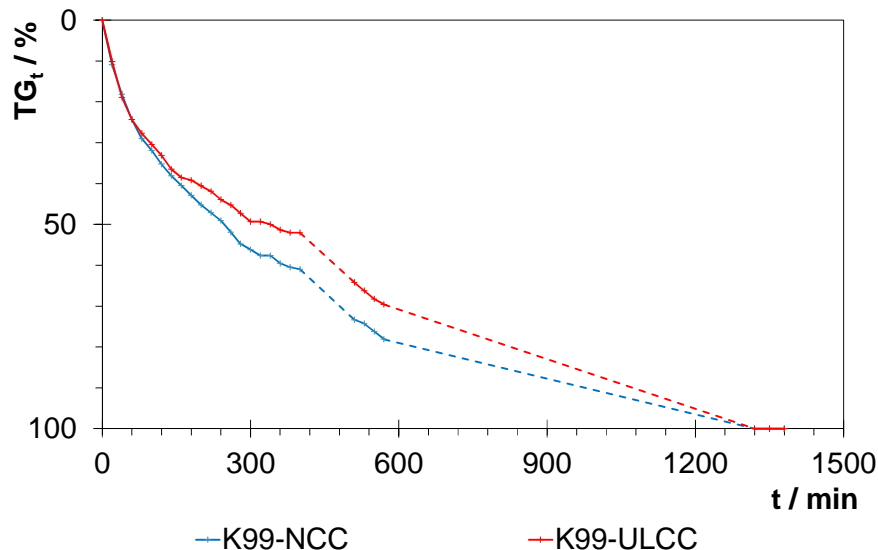


Diagramm 136: Trocknungskurve des Testbetons mit Bindung durch das alternative Bindersystem und mit Zementbindung nach Dünzen *et al.* [Dün2016]

Tabelle 44: Kaltdruckfestigkeit des Testbetons mit alternativer hydraulischer Bindung und mit CAC-Bindung nach Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen nach Dünzen *et al.* [Dün2016]

		K99-NCC	K99-ULCC
KDF <sub>24h, 20°C</sub>	/ MPa	7,0	17,2
KDF <sub>110°C</sub>	/ MPa	31,5	20,8
KDF <sub>400°C</sub>	/ MPa	16,2	14,5
KDF <sub>1000°C</sub>	/ MPa	18,2	31,7
KDF <sub>1500°C</sub>	/ MPa	71,8	122,2

Die Festigkeitsentwicklung ist signifikant unterschiedlich. Nach Abbindung für 24 h bei 20°C entwickelt das alternative Bindersystem eine Festigkeit, die mit 7 MPa nicht für alle Anwendungen praxisgerecht ist, während der CAC mehr als die doppelte Festigkeit erreicht. Bei der Trocknung bei 110°C läuft die Hydratation für einen kurzen Zeitraum weiter, solange bis das Wasser gänzlich aus dem Betongefüge entwichen ist. Dieser Effekt wurde für Tonerdezement von Parr *et al.* [Par2004] bereits beschrieben und basiert darauf, dass ein Teil des Zementes (die CA<sub>2</sub>-Phase) so träge hydratisiert, dass nach 24 h noch unhydratisierte Anteile vorhanden sind. Bei dem alternativen Bindersystem ist der Anteil der unhydratisierten Binderbestandteile relativ groß (vgl. Kap. 4.3.1.), sodass der Effekt des Nachhydratisierens,

verbunden mit einem Festigkeitsanstieg, bei 110°C sehr viel stärker ausfällt, als bei Tonerdezement. Die Kaltdruckfestigkeit des CAC-gebundenen Testbetons liegt mit ca. 20 MPa (nach Trocknung bei 110°C) unter dem Erwartungswert. Für beide Testbetone wurde das Verflüssigersystem angewendet, das für das alternative Bindersystem optimiert worden ist. In einer Vergleichsmessung wurde der CAC-gebundene Testbeton mit einem kommerziellen Verflüssigersystem, das vom Zementhersteller bereitgestellt wurde, (1 % Refpac 200; Kerneos GmbH) hergestellt und eine  $KDF_{110^{\circ}\text{C}}$  von 48 MPa festgestellt. Es kann also festgehalten werden, dass das alternative Bindersystem auch nach Trocknung bei 110°C geringere Festigkeiten liefert, als CAC. Mit mehr als 30 MPa ist dieser Wert aber durchaus als praxisgerecht zu bewerten [Dün2016]. Nach der Temperung bei 400°C haben sich sowohl die Hydrate des alternativen Bindersystems, als auch die aus CAC resultierenden CAH-Phasen weitestgehend wieder zersetzt. Folglich kann nach dieser Temperaturbehandlung kein signifikanter Festigkeitsunterschied zwischen dem alternativen Bindersystem und dem Tonerdezement festgestellt werden. Während das alternative Bindemittelsystem bei 1000°C noch keinen signifikanten Sintereffekt zeigt, ist der Festigkeitsanstieg beim CAC-gebundenem Beton bereits deutlich. Nach Sinterung bei 1500°C hat zwar der zementfreie Testbeton einen beachtlichen Festigkeitsanstieg aufgrund von Sinterung und Phasenumwandlung (Spinellbildung) zu verzeichnen, bei dem zementgebundenen Testbeton ist dieser Anstieg (Phasenumwandlung: Bildung von  $CA_6$ ) allerdings sehr viel größer. Den Festigkeitsmessungen liegt eine Messunsicherheit von  $\pm 10\%$  zugrunde. Röntgendiffraktogramme, die illustrieren, dass sowohl die Spinellbildung, als auch die Bildung von  $CA_6$  bei 100°C noch nicht, und bei 1500°C weitestgehend abgeschlossen sind, finden sich in Anhang 6.8. Die Festigkeitsentwicklung bei Temperaturbehandlung ist im zementfreien Testbeton, im Vergleich zum CAC-gebundenen, zu höheren Temperaturen verschoben, wie die Ausführungen in Kapitel 2 bereits nahelegen.

### Gefüge

Die Abbildungen 35 und 36 zeigen das Gefüge der gesinterten Betone. Das unterschiedlich stark ausgeprägte Kornwachstum ist zu erkennen. Der zementfreie Beton weist das feinere Gefüge auf. Das geringe Kornwachstum im zementfreien Beton ist der Grund für die geringere Kaltdruckfestigkeit. Neben den Kristalliten sind auch die Poren im Gefüge des zementfreien Betons feiner als die des CAC-gebundenen. Es liegt in der höheren Reinheit des zementfreien Testbetons begründet, dass Sintervorgänge wie Kornwachstum und

Verfestigung noch nicht so weit vorangeschritten sind, wie in dem Gefüge der CAC-haltigen Variante bei derselben Sintertemperatur.

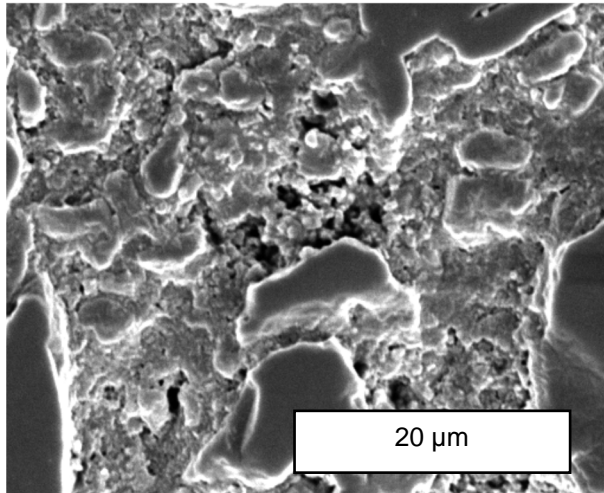


Abbildung 35: REM-Aufnahme des Gefüges von K99-NCC, gesintert bei 1500°C

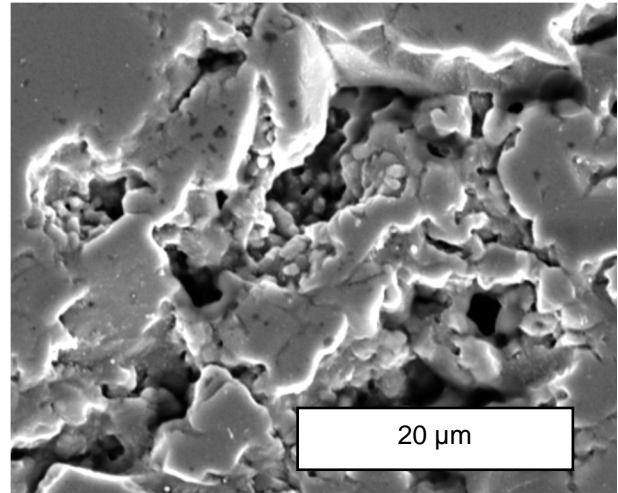


Abbildung 36: REM-Aufnahme des Gefüges von K99-ULCC, gesintert bei 1500°C

### Heißstrahlverschleißbeständigkeit

Die Heißstrahlverschleißbeständigkeit der beiden Testbetone liegt auf hohem Niveau. Dennoch ist zu erkennen, dass der CAC-gebundene Prüfbeton eine geringfügig bessere Verschleißbeständigkeit bei 1300°C aufweist (siehe Tabelle 45). Wie aus den Abbildungen 37 und 38 hervorgeht, verläuft der Verschleiß hauptsächlich über die Matrix der Betone. Da die keramische Verfestigung der Matrix im CAC-freien Beton weniger weit fortgeschritten ist als im zementhaltigen, schneidet der CAC-gebundene Beton in dieser Prüfung besser ab.

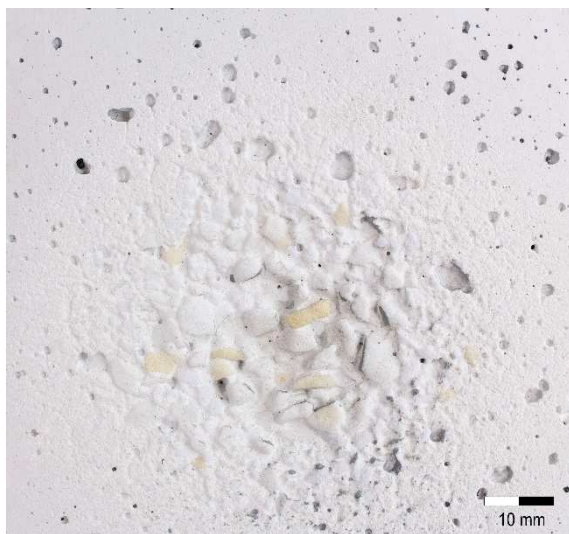


Abbildung 37: Verschleißbild des bei 1500°C vorgebrannten Testbetons mit alternativer hydraulischer Bindung nach dem Heißstrahlverschleißtest bei 1300°C.

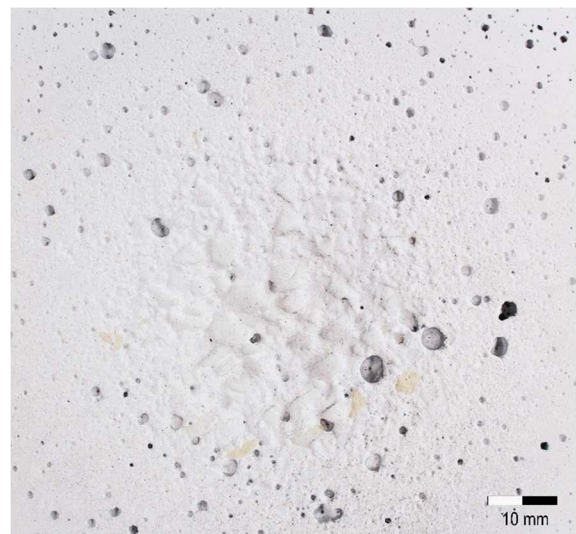


Abbildung 38: Verschleißbild des bei 1500°C vorgebrannten Testbetons mit CAC-Bindung nach dem Heißstrahlverschleißtest bei 1300°C.

Tabelle 45: Heißstrahlverschleiß des bei 1500°C vorgebrannten Testbetons mit alternativer, hydraulischer Bindung und mit Zementbindung bei 1300°C

	K99-NCC	K99-ULCC
Verschleiß / cm <sup>3</sup>	4,47	3,16

#### Korrosionsbeständigkeit im statischen Fall

Sowohl die basische (siehe Abbildungen 39 und 40), als auch die saure Schlacke (siehe Abbildungen 41 und 42) zeigen mit dem zementgebundenen Beton eine deutlich stärkere Reaktion, als mit dem zementfreien Beton, der das alternative Bindemittel enthält. Bei den beiden Tiegeltests mit dem zementgebundenen Beton infiltriert die Schlacke vollständig in das Feuerfestmaterial, was dazu führt, dass kein Schlackenbad mehr bleibt, um die eigentliche Korrosion, also eine Auflösung des Feuerfestmaterials im Schlackenbad, zu verursachen. Bei der Reaktion der Betonmatrix mit der Schlacke bildet sich das Kalziumaluminat  $CA_6$ . Dadurch verarmt einerseits die Schlacke an  $CaO$ , wodurch ihre Viskosität ansteigt, andererseits findet die von Diaz *et al.* [Dia2007] beschriebene Verdichtung des Gefüges statt, da mit der Bildung der Phase  $CA_6$  eine Volumendehnung einhergeht.



Abbildung 39: Tiegeltest des Prüfbetons K99-NCC mit basischer Schlacke bei 1500°C



Abbildung 40: Tiegeltest des Prüfbetons K99-ULCC mit basischer Schlacke bei 1500°C





Abbildung 41: Tiegelttest des Prüfbetons K99-NCC mit saurer Schlacke bei 1500°C

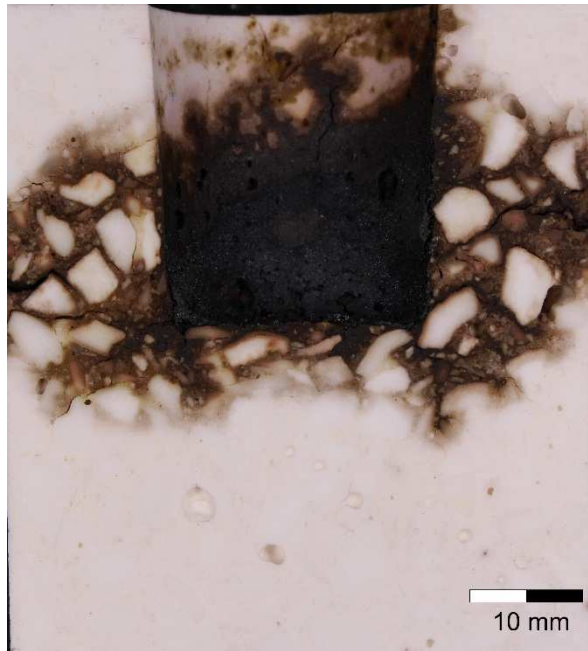


Abbildung 42: Tiegelttest des Prüfbetons K99-ULCC mit saurer Schlacke bei 1500°C

### Korrosionsbeständigkeit gegen eine saure Schlacke im dynamischen Fall

Der korrosive Verschleiß der beiden Prüfbetone ist auf gleichem Niveau (vgl. Tabelle 46 und Abbildungen 43 und 44).

Tabelle 46: Verschleißgeschwindigkeit der beiden Prüfbetone im Induktionsschmelzanlagentest für 5 h bei 1600°C und saurer Schlacke

<u>Probenbezeichnung</u>	<u>Verschleißgeschwindigkeit</u> <u>/ mm/h</u>
K99-NCC	2,18
K99-ULCC	2,25

Die Korrosion schreitet in beiden Fällen nicht allein in der feinkörnigen Matrix voran, sondern es werden Matrix und Sinterkorundkörnung in gleicher Geschwindigkeit von der Schlacke gelöst. Ein deutlicher Unterschied ist aber im Infiltrationsgrad festzustellen. Während die Infiltrationsfront im zementgebundenen Beton ca. 5 mm vor der Korrosionsfront liegt, ist in dem Beton, der das alternative Bindersystem enthält, kaum eine Infiltration vor der Korrosionsfront zu erkennen und auch in der Stahlzone nur in einer dünnen, oberflächlichen Schicht.



Abbildung 43: Korrosion und Infiltration der Schlacke in das Segment des Prüfbetons K99-NCC im Induktionsschmelzanlagentest für 5 h bei 1600°C und saurer Schlacke.



Abbildung 44: Korrosion und Infiltration der Schlacke in das Segment des Prüfbetons K99-ULCC im Induktionsschmelzanlagentest für 5 h bei 1600°C und saurer Schlacke.

### Druckerweichen

Es ist zu erwarten, dass die erste Schmelzphase im System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ , bei der Zusammensetzung des CAC-gebundenen Prüfbetons ab 1850°C einstellt. Da kein DE-Prüfstand zur Verfügung steht, der eine Temperatur oberhalb von 1700°C erreicht, kann ein Erweichen selbst für den CAC-gebunden Prüfbeton messtechnisch nicht festgestellt werden (vgl. Schnabel *et al.* [Sch2010]). Da ein schmelzphasenbedingtes Erweichen für den zementfreien Prüfbeton im System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  erst bei 1994°C zu erwarten ist (siehe Kap. 2), kann dieser Vergleich nur in der Theorie erfolgen.



### Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Anwendungseigenschaften des alternativen Bindemittelsystems mit denen von Tonerdezement in einem Korundbeton verglichen. Im Gegensatz zu Zement entwickelt das alternative Bindemittelsystem einen Großteil seiner Festigkeit erst beim Trocknen des Betons. Die Festigkeit ist dann immer noch messbar geringer, als die des Zementes, aber durchaus im praxisgerechten Bereich. Das Gefüge des alternativen Bindemittelsystems weist nach der Abbindung eine höhere Dampfdurchlässigkeit auf, was eine schnellere Trocknung und einen geringeren Poreninnendruck zur Folge hat. Die thermisch induzierte Verfestigung beim Brand des Betons ist bei dem alternativen Bindemittelsystem aufgrund seiner höheren Feuerfestigkeit geringer bzw. zu höheren Temperaturen verschoben. Deshalb ist die mechanische Belastbarkeit des zementfreien Betongefüges bei gleicher thermischer Vorbehandlung geringer, als die des zementhaltigen Betons, jedoch ist davon auszugehen, dass das Verhalten des zementfreien Betons bezüglich Hochtemperaturerweichen erheblich besser ist, als das der CAC-gebunden Variante. Das feinere, zementfreie Gefüge weist zudem eine signifikant höhere Beständigkeit gegen chemischen Angriff auf.

## 5. Schlussbetrachtung

### 5.1. Zusammenfassung der Ergebnisse

Diese Arbeit beschreibt die Entwicklung eines alternativen, hydraulischen Bindemittelsystems auf Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und Betonverflüssigern. Aufgrund der Zusammensetzung beeinträchtigt das alternative, hydraulische Bindemittelsystem die Hochtemperatureigenschaften, insbesondere von Korundbetonen weniger stark, als Tonerdezement.

#### Einfluss des Magnesiumoxides

Steigender MgO-Gehalt wirkt auf das alternative hydraulische Bindemittelsystem abbindebeschleunigend und festigkeitssteigernd. Dabei existiert ein kritischer MgO-Gehalt, an dem ideal stöchiometrisches, hydrotalcitartiges Al-Mg-Doppelhydroxid als Reaktionsprodukt entsteht. Bei kleineren MgO-Gehalten entsteht Mg-armes, hydrotalcitartiges Al-Mg-Doppelhydroxid, bei größeren MgO-Gehalten Brucit. Oberhalb dieses kritischen MgO-Gehaltes ist der lineare Zusammenhang zwischen MgO-Gehalt und Festigkeit nicht mehr eindeutig. Optimale Ergebnisse werden mit Magnesiumoxiden erzielt, bei deren Herstellung die Temperaturbehandlung (Kalzination) der letzte Schritt ist. Aktivierung der MgO-Oberfläche durch Mahlung führt zu einer Beschleunigung der Abbindung ohne Erhöhung der Hydratausbeute und somit der Festigkeit. Magnesiumoxide, deren Oberfläche (z.B. durch Alterung) teilweise mit Magnesiumhydroxid belegt ist, führen zu einer geringeren Ausbeute an Doppelhydroxid und somit zu niedrigeren Festigkeiten. Die Veränderung der MgO-Reaktivität durch Variation der Kalzinationstemperatur (und somit der spezifischen Oberfläche) führt zu einer Verschiebung des kritischen MgO-Gehaltes, umgekehrt proportional zur spezifischen Oberfläche des Magnesiumoxides. Die quantitative Hydratausbeute nach Einstellung des kritischen MgO-Gehaltes ist dabei, unabhängig von der MgO-Reaktivität, konstant. Für gute Hochtemperatureigenschaften sind Magnesiumoxide mit verhältnismäßig niedrigen spezifischen Oberflächen vorzuziehen, weil sich diese positiv auf den Anmachwasserbedarf des Betons auswirken.

### Einfluss des Aluminiumoxides

Während mit Aluminiumoxiden der Übergangsmodifikationen (z.B.  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) eine vollständige Umsetzung des Bindemittelsystems zu Al-Mg-Doppelhydroxid erreicht werden kann, enthält das alternative hydraulische Bindemittelsystem ausschließlich Aluminiumoxide der schwach reaktiven  $\alpha$ -Modifikation, die in keinem Fall vollständig zu Hydraten umgesetzt werden kann. Nach allen Optimierungsmaßnahmen, die im Verlauf der Untersuchungen angewendet wurden, lag der zu Hydrat umgesetzte Anteil der Aluminiumoxidkomponente des Bindersystems nur knapp über 1 %. Der reaktive Anteil des  $\alpha$ -Aluminiumoxides ist proportional zu seiner spezifischen Oberfläche und dessen  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt. Da das Bindemittelsystem aber bis zu 20 % einer praxisgerechten Betonrezeptur ausmachen kann, kann selbst mit dieser geringen Hydratausbeute eine praxisgerechte Festigkeit erzielt werden. Anders als beim Magnesiumoxid existiert beim Aluminiumoxid ein echter Konflikt zwischen einer hohen spezifischen Oberfläche für eine hohe Hydratausbeute und einer niedrigen spezifischen Oberfläche für wasserarme Betone mit guter Fließfähigkeit. Dabei verschlechtert sich die Verarbeitbarkeit des Betons erst dann, wenn die Primärkristalle des Aluminiumoxides so klein werden, dass im Mahlprozess diese Feinheit nicht mehr erreicht wird und poröse Aggregate vorliegen, die den Wasserbedarf der Masse erhöhen.

### Einfluss von Additiven

Alle sterischen Verflüssigungsadditive wirken verzögernd auf die Abbindung des alternativen hydraulischen Bindemittelsystems. Sterisch wirkende Betonverflüssiger wie Polyacrylsäureester verzögern die Abbindung umso stärker, je dichter sie die Oberfläche der reaktiven Partikel des Bindemittelsystems belegen. Dieser Effekt ist bei dem alternativen hydraulischen Bindemittelsystem der gleiche wie bei Tonerdezement. Darüber hinaus wirken alkalische Additive deutlich stärker verzögernd als saure. Trinatriumzitat begünstigt die Bildung des bevorzugten Al-Mg-Doppelhydroxides.

### Reaktionsmechanismus der Hydratation einer $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO-Mischung mit optimierter Zusammensetzung

Die Abbindereaktion des alternativen, hydraulischen Bindemittelsystems wurde an einem optimierten Bindemittel, welches einen MgO-Gehalt unterhalb des kritischen MgO-Gehaltes aufweist, untersucht. Es konnte beobachtet werden, dass die Abbindereaktion ähnlich der von

Tonerdezement in Phasen verläuft. Darüber hinaus konnte eine Induktionsperiode beobachtet werden, während der die Porenlösung an Aluminat- und Magnesiumionen stark übersättigt ist. Im Gegensatz zu Zement wird die Abbindereaktion des alternativen Bindemittels durch einen Passivierungsmechanismus wieder verlangsamt, kurz nachdem die festigkeitsbildende Kristallisation des Hydrates eingesetzt hat und lange bevor die Edukte Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und Wasser verbraucht sind. Dieser Passivierungseffekt führt schlussendlich zum Erliegen der Hydratationsreaktion. Im Falle einer Trocknung bei Temperaturen um 100°C hydratisiert das alternative Bindemittelsystem in der wasserdampfhaltigen Atmosphäre weiter, sodass die Festigkeit dabei signifikant steigt. Die Volumenzunahme des alternativen, hydraulischen Bindemittelsystems bei der Abbindung liegt mit ca. 10 %, bezogen auf die Trockensubstanz, weit unter der von Tonerdezement. Aufgrund des hohen Anteils des Bindemittels in der Modellrezeptur konnte jedoch eine Festigkeit erreicht werden, die nur geringfügig unter der einer zementgebundenen ULCC liegt.

#### Eigenschaften des alternativen, hydraulischen Bindemittelsystems in der Feuerfestanwendung

Das langsamere Aushärten des alternativen Bindersystems ist ein Praxisnachteil gegenüber CAC-gebundenen Massen. Das Betongefüge ist jedoch aufgrund der geringen Ausbeute an Hydratphase sehr permeabel und ermöglicht ein schnelles Entweichen von Wasserdampf im Trocknungsprozess, was den zuvor genannten Nachteil zumindest teilweise aufwiegt. Einige thermisch induzierte Prozesse beim Aufheizen treten in einem Beton, der das alternative Bindemittel enthält, später ein, als bei CAC-gebundenen Betonen. Beobachtet wurde dies an der keramischen Verfestigung des Werkstoffgefüges durch Sintereffekte. Dies hat zur Folge, dass vergleichbare mechanische Festigkeiten nur dann erreicht werden, wenn der zementfreie Feuerfestwerkstoff entsprechend höher vorgebrannt wird. Es ist allerdings anzunehmen, dass auch Erweichungseffekte im zementfreien Beton zu höheren Temperaturen verschoben sind. Die verbesserte chemische Beständigkeit eines Korundbetons, der das alternative hydraulische Bindemittelsystem enthält, konnte in Korrosionsversuchen mit Stahlschlacken belegt werden. Die geringere Infiltrationsneigung des zementfreien Betons stellt einen Praxisvorteil dar, weil die infiltrierte Schicht einen veränderten Wärmeausdehnungskoeffizienten im Vergleich zum uninfiltrierten Feuerfestmaterial aufweist, und so zum Abplatzen neigen kann.

## 5.2. Ausblick

Das alternative hydraulische Bindemittelsystem wurde bis zu einem praxistauglichen Stand entwickelt und kann somit vermarktet werden. Daher werden in der Folge weitere Untersuchungen stattfinden, um die Vorteile in Hochtemperaturanwendungen, speziell bei sehr hohen Temperaturen  $> 1700^{\circ}\text{C}$  besser herauszustellen. Diese werden sich nicht auf die Anwendung im Kontakt mit Stahlschlacke beschränken. Eine weitere Optimierung der Aluminiumoxidkomponente kann durch Anpassung der industriellen Herstellparameter  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt und Mahlfineinheit realisiert werden. Es wurde bislang nicht untersucht, ob eine gezielte Dotierung der Magnesiumoxidkomponente die Hydratausbeute erhöhen kann. Desweiteren gilt es zu erforschen, wie sich andere Fruchtsäuren, als die Zitronensäure und deren Salze auf die Abbindung des alternativen Bindemittelsystems auswirken. Das Modell der Abbindereaktion kann deutlich detaillierter ausgearbeitet werden, wenn ein Extraktionsverfahren für die Porenlösung entwickelt wird, das auch nach der Erstarrung noch die Extraktion einer analysierbaren Menge Porenlösung erlaubt und die Porenlösungsuntersuchung an Bindemittelsystemen mit unterschiedlichen  $\text{MgO}$ -Gehalten durchgeführt werden kann. Neben Porenlösungsuntersuchungen und Schalllaufzeitmessungen, die in dieser Arbeit Anwendung fanden, sollte die Abbindereaktion in Zukunft auch mit anderen Monitoring-verfahren, wie PCD-Messungen, beleuchtet werden, um den Mechanismus der Hydratationsreaktion noch besser zu erforschen. Die Ermittlung von thermochemischen Daten wie Bildungsenthalpie und Standardentropie von Hydrotalcit würden die Überprüfung des aufgestellten Modells mit thermodynamischen Rechnungen ermöglichen. Darüber hinaus sollte die Struktur des entstehenden LDH weiter aufgeklärt werden, speziell der Anionentyp der Zwischenschicht sollte ermittelt werden.



## **6. Anhang**

### **6.1. Beschreibung der Probenherstellung, Analysen und Prüfmethoden**

#### Chemische Zusammensetzung

Jedes chemische Element emittiert im angeregten Zustand neben der thermischen Strahlung eine charakteristische elektromagnetische Strahlung die durch Elektronen verursacht wird, die von einem hohen auf ein niedrigeres Energieniveau fallen. Um diese Strahlung quantitativ zu bestimmen muss eine Probe zunächst pulverisiert und rückstandsfrei aufgelöst werden. Diese Lösung wird in eine Argonflamme gedüst und so in den Plasmazustand überführt. Die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der Lösung erfolgt nach DIN EN ISO 11885 E22. Dabei wird die Intensität der detektierten charakteristischen Emissionslinien der Probe mit denen von 2 Standardlösungen verglichen, die das zu messende Element in bekannter Konzentration enthalten, idealerweise in höherer und niedrigerer Konzentration als die Probe. Der Messfehler dieses Verfahrens liegt bei  $10^{-6}$ .

Falls nötig, wurden die zu analysierenden Substanzen pulverisiert. Binderleime wurden je nach Festigkeit im Kunststoffmörser oder im Porzellanmörser pulverisiert. Sinterkorundproben wurden in einer Scheibenschwingmühle mit WC-Auskleidung für 10 s aufgemahlen. Sowohl Aluminiumoxide, als auch Magnesiumoxide wurden in einer 1:1-Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorsäure aufgeschlossen, indem die Proben im Teflonautoklav für 30 min bei ca. 200°C in einem Mikrowellenofen getempert wurden. Für die quantitative Bestimmung der Elemente wurde ein optisches Emissionsspektrometer ICP-OES SpectroBlue der Firma SPECTRO Analytical Instruments GmbH verwendet.

#### Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung von Pulvern mit Partikelgrößen  $< 100 \mu\text{m}$  wurde mittels Lasergranulometrie bestimmt. Verwendet wurde ein Lasergranulometer Cilas 1064. Als Dispergiermittel wurde 0,1 %-ige  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung verwendet. Die Ultraschall dispergierung wurde je nach Feinheit und Agglomerationsneigung des zu messenden Pulvers so gewählt,

dass eine weitere Verlängerung der Beschallzeit keine signifikante Reduzierung des Messergebnisses mehr bewirkte.

Es wurde eine Vergleichsmessung durchgeführt, um zu überprüfen, ob eine Bestimmung der Korngrößenverteilung von Magnesiumoxidpulvern in dieser wässrigen Lösung ebenfalls möglich ist. Dazu wurde das reaktivste MgO, das in dieser Arbeit verwendet wurde (siehe Kapitel 4.2.1.;  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 500^{\circ}\text{C}$ ) einmal in der oben genannten Messlösung und ein zweites Mal in reinem Ethanol gemessen und die Messwerte miteinander verglichen (siehe Tabelle 47). Aus dem geringen Unterschied der Messergebnisse wurde gefolgert, dass die nicht auszuschließende Reaktion zwischen MgO und Wasser das Messergebnis nur unwesentlich verfälscht. Alle anderen in dieser Arbeit verwendeten Magnesiumoxide waren weniger reaktiv, weshalb entschieden wurde, auch die Korngrößenverteilungen der Magnesiumoxide, in dem wässrigen Dispergiermedium durchzuführen und den erhöhten Messaufwand für die Messungen in Ethanol einzusparen.

Tabelle 47: Korngrößenverteilung von hochreaktivem MgO, gemessen in verschiedenen Dispergiermedien

<b><u>Dispergiermedium</u></b>	<b><u>Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,1% in Wasser</u></b>	<b><u>Ethanol</u></b>
D <sub>10</sub> / $\mu\text{m}$	1,26	1,20
D <sub>50</sub> / $\mu\text{m}$	5,82	5,69
D <sub>90</sub> / $\mu\text{m}$	19,1	17,48

### Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche ( $O_{\text{spez.}}$ ) von Pulvern wurde in dieser Arbeit teilweise mit zwei unterschiedlichen Methoden bestimmt. Die weniger gängige Methode ist die Bestimmung mittels Lasergranulometrie. Bei dieser Methode wird die Dichte aus der Partikelgrößenverteilung und der Reindichte des Pulvers geometrisch berechnet, unter der Annahme, es handele sich um glatte, dichte, ideal sphärische Partikel [Kla2004].

Die weitaus häufiger anzutreffende Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Pulvern ist die BET-Methode nach DIN ISO 9277, die auch die Größe von porösen Oberflächen exakt bestimmt. „Sie ist nach ihren Erfindern Brunauer, Emmett und Teller benannt. Hierbei wird ein Gas, in diesem Falle Stickstoff, über die Probe geleitet. Da man unterhalb des Sättigungsdampfdruckes arbeitet, was durch ein Normdruckmessgerät ermöglicht wird, kann die adsorbierte Menge an Gasmolekülen bestimmt werden. Verringert



man den Druck anschließend, lösen sich Teile des adsorbierten Gases wieder von der Oberfläche. Dadurch ist es möglich eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme zu bestimmen.

Die Messungen werden an einem Surface Area und Pore Size Analyzer Gemini V der Firma Micromeritics durchgeführt.“ [Sch2015]

Teilt man die mit der geometrischen Methode ermittelte spezifische Oberfläche durch die mit der BET-Methode ermittelte, erhält man einen Faktor, der den Anteil der äußeren Kugeloberfläche wiedergibt und kann somit abschätzen, wie weit die Teilchengometrie tatsächlich von der idealen Kugelform abweicht. [Kla2004]

#### Reaktivitätsbestimmung für MgO mittels Zitronensäuretitration

Die Reaktivität der eingesetzten Magnesiumoxide wurde mittels dem von Marbun [Mar2006] beschriebenen Verfahren bestimmt. Dabei wird die sog. Nasslöschkurve aufgezeichnet. Dazu wird die MgO-Probe in Wasser in einem thermisch isolierten Gefäß gerührt und der pH-Wert bei 3 durch automatisches eintitrieren von Zitronensäure konstant gehalten. Aufgezeichnet wird die Veränderung der Temperatur über die Zeit und der Verbrauch an Zitronensäure. Die exotherme Reaktion des Magnesiumoxides im sauren Milieu verursacht nach einiger Zeit eine Temperaturerhöhung. Sowohl die maximale Temperaturerhöhung, als auch die Zeit bis zum Erreichen dieser, sind ein Maß für die Reaktivität des Magnesiumoxides.

#### Chemisorption (NH<sub>3</sub>-TPD)

„Mittels der Temperatur-programmierten Desorption ist es möglich, die Bindungsenergie von Adsorbaten auf der Oberfläche eines Stoffes und deren Konzentration zu untersuchen. Hierbei wird eine Probe zunächst im Vakuum ausgeheizt und anschließend wird ein kontinuierlicher Gasstrom (in diesem Falle NH<sub>3</sub>) bei ständiger Kühlung (mittels flüssigem Stickstoff) über das Material geleitet. Die Gasmoleküle benetzen dadurch die Oberfläche.

Daraufhin wird die Probe mit einer bestimmten Aufheizrate erwärmt, bis die Probe die Desorptionstemperatur der Gasmoleküle erreicht. Bei dieser Temperatur reicht die thermische Energie aus um die Bindung zwischen Gasmolekül und Oberfläche aufzubrechen. Durch die absorbierten Moleküle steigt der Partialdruck im Probenraum welcher mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers (QMS) gemessen wird.“ [Sch2015]

Alle Messungen wurden mit einem AutoChem II 2920 der Firma Micromeritics in Aachen durchgeführt.

Diagramm 137 illustriert ein typisches TPD-Diagramm eines Aluminiumoxides. Die Fläche unterhalb der Kurve ist äquivalent zur Menge des chemisorbierten Gases. Die Menge Ammoniak, die in dem Peak bei ca. 80°C desorbiert wird, wird als physisorbiert interpretiert und deshalb ignoriert. Da sich die Temperaturen der Desorptionspeaks bei den unterschiedlichen Aluminiumoxiden nicht änderte, sondern allein die chemisorbierte Menge  $\text{NH}_3$ , konnte auch nur das Chemisorptionsvermögen der Aluminiumoxide (in  $\mu\text{mol/g}$ ) charakterisiert werden. Die Bindungsenergie wurde in dieser Arbeit nicht betrachtet.

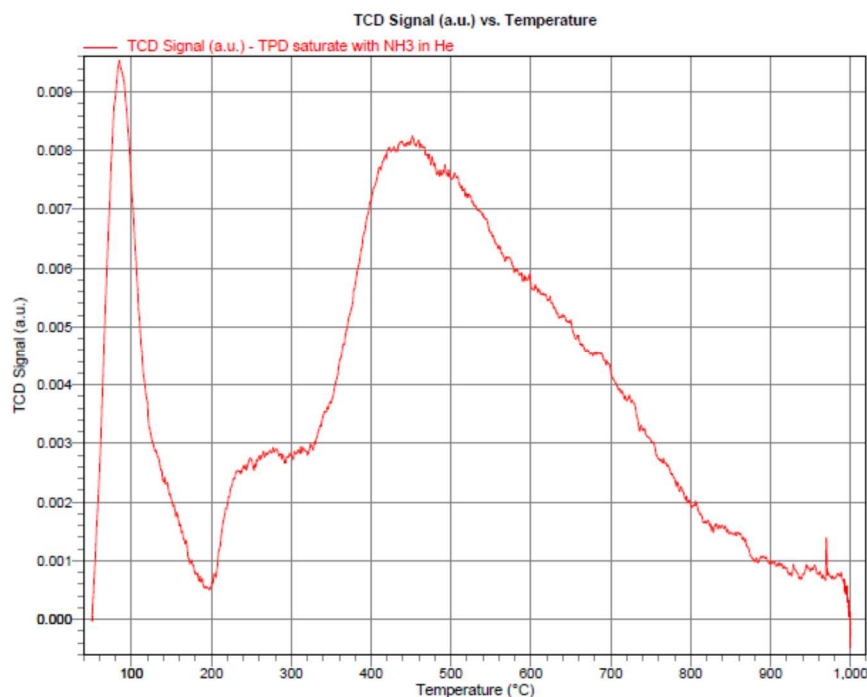


Diagramm 137:  $\text{NH}_3$ -TPD-Diagramm eines typischen Aluminiumoxides (RTE 3; vgl. Kap 4.2.2.)

### Rasterelektronenmikroskopie

„Ein Rasterelektronenmikroskop ermöglicht es, Proben bis zu einer Vergrößerung von etwa 100.000-fach detailliert zu untersuchen. Dabei wird ein Elektronenstrahl über die Oberfläche der zu untersuchenden Probe geführt (gerastert), wobei die Elektronen in Wechselwirkung mit der Probenoberfläche treten und es dadurch möglich ist ein Bild zu erzeugen.“ [Sch2015]

Die REM-Aufnahmen werden mittels eines INCAX-act der Firma Oxford Instruments aufgenommen. Dieses Gerät steht bei der Nabaltec AG zur Verfügung und ermöglicht eine bis

zu 20.000-fache Vergrößerung. Für die Charakterisierung von Rohstoffen und Betongefügen hat sich diese Vergrößerung als ausreichend herausgestellt.

Für die Darstellung der Hydratationsprodukte in abgebundenen Binderleimen wurde ein Feldemissionsrasterelektronenmikroskop am Institut für nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal verwendet, welches sogar höhere Vergrößerungen als 100.000x erreicht.

### XRD

Die Röntgenbeugungsanalyse (x-ray diffraction) bedient sich des Prinzips der Beugung monochromatischer Strahlung am Gitter. Durch Anwendung der Bragg'schen Gleichung können aus den Gitterparametern einer beliebigen, kristallinen Probe Reflexionswinkel berechnet werden, die für diese Substanz charakteristisch ist und umgekehrt. Durch Datenbankabgleich kann die Phasenzusammensetzung einer Probe qualitativ ermittelt werden. Ein Vergleich der Peakflächen unterschiedlicher Proben ermöglicht eine relative quantitative Phasenanalyse.

Die Messungen werden an einem Endeavor D4 der Firma Bruker axs durchgeführt. Es wird mit einer Cu K( $\alpha$ )-Strahlung ( $\lambda = 1,5406 \text{ nm}$ ) in einem Winkelbereich von  $5^\circ < 2\Theta < 180^\circ$  gemessen.

### TGA

Die thermogravimetrische Analyse einer Probe dient dazu, den Masseverlust in Abhängigkeit der Temperatur und/oder Zeit zu bestimmen. Massenänderungen können bei Verdampfung, Zersetzung und anderen Reaktionen der Probe auftreten. Die Probe wird hierbei auf einer elektromechanisch kompensierenden Waage aufgeheizt und die Gewichtsänderung gemessen.

Vermessen werden die Proben mit einem TGA/DSC 1 Stare System der Firma Mettler Toledo.

### Herstellung von Frischbetonen

Alle Frischbetone wurden in Anlehnung an EN 1402-4:2003 in einem Planetenmischer (Modell ToniMIX der Firma Toni Technik) hergestellt. 1,5 kg der Pulvermischung wurden zunächst für 1 Minute trocken homogenisiert, bevor ca. 2/3 des Anmachwassers zugegeben wurden. Nach einer Minute Mischzeit wurde der Rest des Anmachwassers zugegeben und für weitere 4 Minuten gemischt. Die Zeitnahme für die Bestimmung der Abbindezeit begann jeweils mit der ersten Wasserzugabe.

### Bestimmung der Konsistenz von Frischbetonen

Die Konsistenz der frei fließenden Feuerbetone wurde nach EN 1402-4:2003 bestimmt. Demnach ist das Ausbreitmaß  $F_v$  die prozentuale, horizontale Ausbreitung einer Betonprobe unter ihrem eigenen Gewicht.

Das Ausbreitmaß berechnet sich nach der Gleichung:

$$F_v = \left( \frac{\bar{d} - d_0}{d_0} \right) \quad (\text{Gl. 29})$$

Dabei ist

$\bar{d}$ : der mittlere Durchmesser der ausgebreiteten Probe

$d_0$ : der ursprüngliche Durchmesser, also 100 mm

[EN 1402-4:2003]

### Bestimmung der Kaltdruckfestigkeit

Die Bestimmung der Kaltdruckfestigkeit wird in Anlehnung an DIN EN 196-1:2005 bestimmt. Abweichend von der Norm werden die Prüfkörper in zylindrische Kunststoffformen mit einem Durchmesser von 36 mm und einer Höhe von 36 mm gegossen. Die zehn Prüfkörper wurden nach dem Gießen für 24 h in einem Klimaschrank bei  $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  und  $> 95\%$  Luftfeuchtigkeit gelagert. Danach wurden die Prüfkörper ausgeformt und mindestens 24 h bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet. Ggf. wurden die Prüfkörper nach dem Trocknen bei verschiedenen Temperaturen ausgelagert, bzw. gesintert. Die Aufheizrate für die Sinterung betrug 200 K/h, die Haltezeit bei der gewählten Sintertemperatur 3 h. Die Sintertemperatur

wird im Index des Formelzeichens KDF angegeben. Die Kaltdruckfestigkeit der Prüfkörper wurde dann an einer hydraulischen Presse ( $F_{\max} = 200 \text{ kN}$ ) der Firma ToniTechnik durchgeführt. Die Kaltdruckfestigkeit  $KDF_9$  berechnet sich aus der Bruchkraft  $F_B$  und der Querschnittsfläche  $A$  der Probe nach Gleichung 30.

$$KDF_9 = \frac{F_B}{A} \quad (\text{Gl. 30})$$

### Abbindezeit

Die Abbindezeit von Binderleimen wurde nach DIN EN 196-3:2005 (Vicat Test) bestimmt. Das hierzu verwendete Messgerät ist in Abbildung 45 dargestellt. Der Erstarrungsbeginn ist erreicht, wenn eine Nadel mit 1 mm Durchmesser und einer Auflast von 300 g nicht mehr ganz bis auf den Boden in den Binderleim einsinkt, sondern  $4 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$  über dem Boden stecken bleibt.

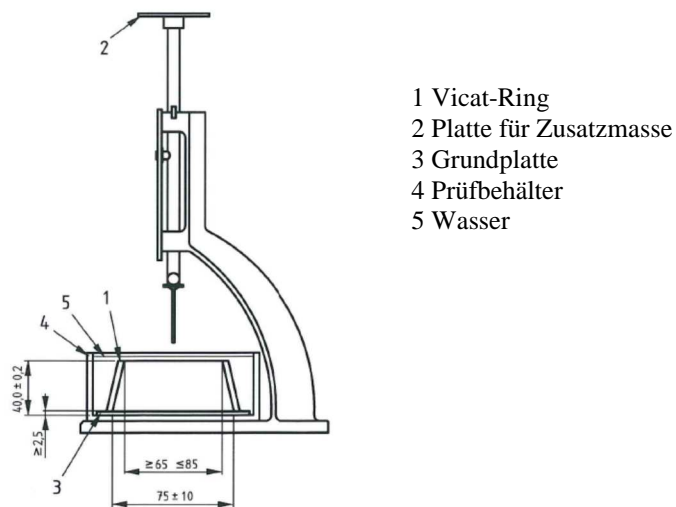


Abbildung 45: Darstellung des Vicat-Gerätes zur Bestimmung des Erstarrungsbeginns.

Um den Verlauf der Erstarrung von Binderleimen und Betonen zu beobachten wurde die Ultraschalllaufzeit mit einem IP8-Messsystem der Firma Ultratest GmbH aufgezeichnet. Dabei wird eine Binderleim- bzw. Betonprobe in eine Silikonform gefüllt, in die je ein Ultraschallsender und ein -empfänger eingelassen sind (siehe Abbildung 46). In Abständen von 1 Minute wird ein Ultraschallsignal durch die Probe gesendet und die Schalllaufzeit bestimmt. Da die Schallgeschwindigkeit mit steigender Steifigkeit der Probe zunimmt, kann der Verlauf der Erstarrung und Verfestigung beobachtet werden. Die Messungen wurden in einem Klimaschrank mit  $> 95 \%$  Luftfeuchtigkeit und  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  durchgeführt. Der

Zeitpunkt, an dem eine Schallgeschwindigkeit von 1500 m/s überschritten wird, wurde als charakteristische Abbindezeit ( $\text{Abbindezeit}_{\text{UT},1500\text{m/s}}$ ) festgelegt.

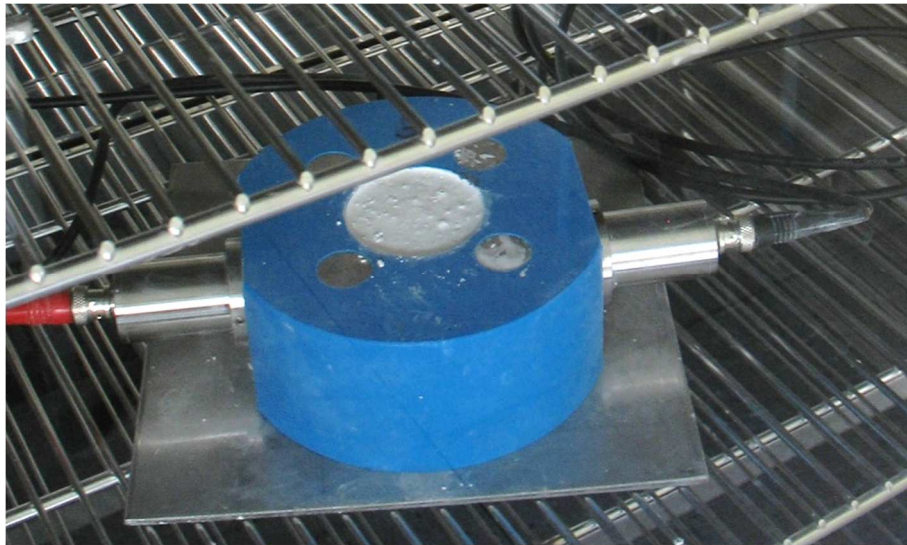


Abbildung 46: Messaufbau der Schalllaufzeitmessung: Betonprobe in Silikonform mit Ultraschallsender und -empfänger

### Rohdichte

Die Rohdichte  $\rho_R$  wird aus der Masse  $m_R$  und dem Volumen  $V_R$  der bei 110°C getrockneten KDF-Prüfkörper bestimmt. Das Volumen wurde geometrisch bestimmt.

$$\rho_R = \frac{m}{V_R} \quad (\text{Gl. 31})$$

Setzt man die Rohdichte mit der Reindichte eines Werkstoffes ins Verhältnis, so wird die Rohdichte in der Einheit %  $\rho_{\text{th}}$  (Prozent der theoretischen Dichte) angegeben.

### Porenlösungsuntersuchungen

Um Erkenntnisse über den Verlauf der Abbindereaktion zu erhalten, wurde die Porenlösung nach verschiedenen Hydratationszeiten aus dem Binderleim extrahiert, um ihren Ionengehalt ermitteln zu können. Dazu wurden 500 g Binderleim in eine Druckfiltrationsapparatur gegeben und bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre hydratisiert. Der Aufbau der Druckfiltrationsapparatur ist in den Abbildungen 47 und 48 illustriert. Nach den jeweiligen Hydratationszeiten wurde auf der Oberfläche des Binderleimes ein Argondruck von 9 bar appliziert, sodass die Porenlösung als Filtrat herausgepresst wurde. In Vorversuchen konnte

ermittelt werden, dass mehr Lösungsvolumen extrahiert werden kann, wenn der Druck während der Extraktion mehrmals vorsichtig aufgebaut und wieder abgelassen wird. Die Extraktion der Porenlösung dauerte jeweils 10 Minuten. Für die Auswertung des Abbindeverlaufes wurde die Zeit 5 Minuten nach Beginn der Extraktion als Mittelwert verwendet. Im Auffangbehälter, der unterhalb der Druckfiltrationsapparatur angebracht war, herrschte ebenfalls Argonatmosphäre um eine Karbonatisierung der Porenlösung zu verhindern.



Abbildung 47: Aufbau der Druckfiltrationsapparatur zur Extraktion der Porenlösung

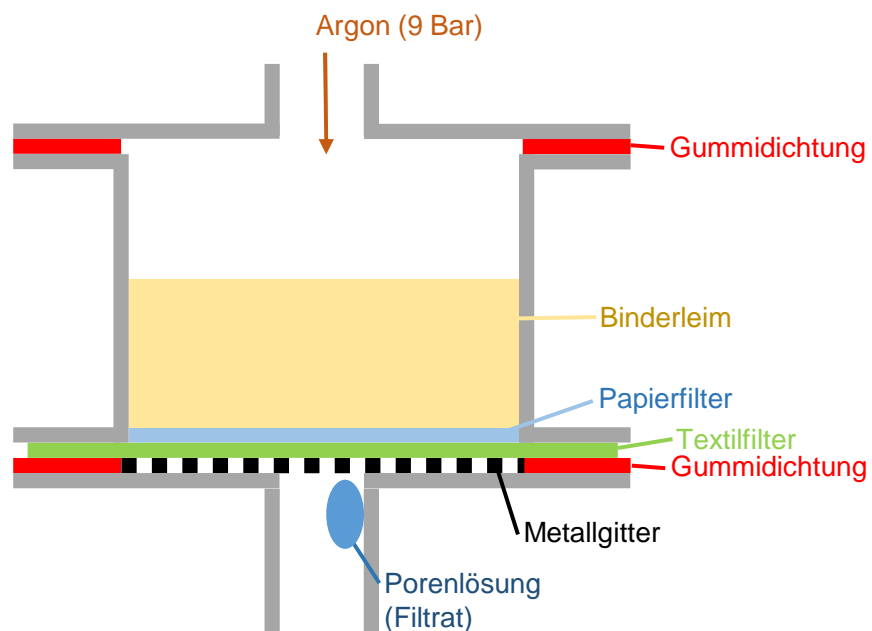


Abbildung 48: Schematische Darstellung der Funktionsweise der Druckfiltrationsapparatur zur Extraktion der Porenlösung

Das leicht trübe Filtrat wurde mit einer Spritze aufgenommen und durch einen Aufsatzfilter gepresst. Von dem klaren Filtrat wurde dann 1 ml mit einer Messpipette (Eppendorf)

aufgenommen und ebenfalls mit einer Messpipette mit 1 ml Salzsäure (1 mol/l) angesäuert. Die angesäuerte Porenlösung wurde dann im Verhältnis 1:25 mit destilliertem Wasser zu einer Messlösung verdünnt und der Gehalt an Aluminium-, Magnesium-, und Natriumionen mittels ICP (s.o.) bestimmt. Der pH-Wert der Porenlösung wurde mit einem pH-Messgerät Modell pH3210 der Firma WTW Weilheim und einer Elektrode SEN TIX 41 bestimmt.

### Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit von Binderleimen über den Verlauf der Abbindereaktion wurde nach dem Messaufbau von Kasper *et al.* [Kas2013] durchgeführt. Die Messungen wurden vom Deutschen Institut für Feuerfest und Keramik in Höhr-Grenzhausen im Auftrag durchgeführt.

### Trocknungsverhalten bei 110°C

Das Trocknungsverhalten abgebundener Betone wurde in Anlehnung an Cardoso *et al.* [Car2004] untersucht. Dazu wurde eine Betonportion von 1 kg ( $m_0$ ) abgewogen und in einem verschlossenen Kunststoffeimer für 24 h zum Hydratisieren bei 20°C gelagert. Danach wurde der Eimer geöffnet und im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Der Eimer wurde alle 20 Minuten gewogen ( $m_t$ ). Nach 8 Stunden wurde der Trocknungsvorgang kontinuierlich fortgesetzt, ohne weiter regelmäßig zu wiegen. Am nächsten Tag wurde der Trocknungsversuch wieder mit kontinuierlichem Wiegen fortgesetzt. (Jeder Einzelmesswert ist im Diagramm durch ein Kreuz markiert, sodass die Phasen, in denen die Kurve interpoliert wurde, erkenntlich sind.) Nachdem der Masseverlust innerhalb 20 min nicht mehr messbar war, wurde die Betonprobe weitere 48 h bei 110°C getrocknet und ein letztes Mal gewogen ( $m_{ende}$ ). Der Trocknungsgrad zum Messzeitpunkt  $t$  ( $TG_t$ ) wird nach Gleichung 32 auf den gesamten Trockenverlust der Betonprobe bezogen:

$$TG_t = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_{ende}} \quad (\text{Gl. 32})$$

Diese Darstellung erlaubt eine Einschätzung des Restgehaltes an Porenwasser zum Zeitpunkt  $t$ .



### Heißstrahlverschleiß

„Strahlverschleiß bei höherer Temperatur ist eine häufige Schadensursache in Anlagen, in denen Partikel beladene Strömungen auftreten. Die Ergebnisse der bei Raumtemperatur nach ASTM C 704 durchgeführten Prüfungen an feuerfesten Werkstoffen lassen sich nur unvollkommen auf höhere Temperaturen übertragen.

Daher ist in der DIFK GmbH in Anlehnung an den ASTM C 704-Test ein spezieller Prüfstand für Tests bei Temperaturen zwischen 650 und 1400°C entwickelt worden (Abbildung 49). Das Strahlgut (SiC F36) wird mit Hilfe eines Zuführungssystems in enger Anlehnung an ASTM C 704-Tests eingebracht und zusammen mit der Pressluft mittels einer coaxialen Erdgasflamme vollständig auf Prüftemperatur erwärmt. Der Prüfkörper wird in einem Elektroofen auf Prüftemperatur erhitzt, bevor er in die Prüfapparatur eingesetzt wird.“ [DIF2016] Die Probenoberfläche wurde in einem Winkel von 90° angestrahlt. Die Prüftemperatur lag bei 1300°C. Die Probekörper wurden zuvor bei 1500°C gesintert.



Abbildung 49: Funktionsweise der Prüfapparatur zur Bestimmung der Heißstrahlverschleißbeständigkeit [DIF2016]

### Korrosionsbeständigkeit statisch

Die Korrosionsbeständigkeit gegen Stahlwerksschlacke wurde nach dem Tiegelverfahren, nach DIN 51069, Blatt 2 bestimmt. Die Tiegel wurden durch Gießen des Frischbetons in eine zylindrische Stahlform hergestellt. Die äußeren Abmaße der Tiegel sind jeweils 50 mm, im Durchmesser und in der Höhe. Um das Ausformen der Tiegel zu erleichtern, wurde die Aussparung konisch, mit einem oberen Durchmesser von 28 mm, einem unteren Durchmesser von 25 mm und einer Tiefe von 38 mm ausgeführt. Die Tiegel wurden vor der Prüfung bei 1500°C für 2 Stunden gesintert. Danach wurden die Tiegel mit der Schlacke gefüllt und für 3 Stunden bei 1500°C ausgelagert. Nach dem Abkühlen wurden die Tiegel mit einer Diamantsäge halbiert und die Hälften fotografiert. Es wurde sowohl eine saure Schlacke (B = 1,4), als auch eine basische Schlacke (B = 4,3) verwendet. Tabelle 48 zeigt die chemische Zusammensetzung der Schlacken.

Tabelle 48: Chemische Analyse der beiden verwendeten Schlacken

		<u><b>Saure Schlacke</b></u>	<u><b>Basische Schlacke</b></u>
CaO	/ %	26,9	48,7
SiO <sub>2</sub>	/ %	18,7	11,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/ %	33,2	3,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/ %	5,2	15,7
MgO	/ %	1,0	3,2
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/ %	1,3	4,0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/ %	0,6	0,0
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	/ %	5,8	0,5
Glühverlust (20-1000°C)	/ %	7,3	12,6
B		1,4	4,3

### Korrosionsbeständigkeit dynamisch

Das oben beschriebene Tiegelverfahren liefert nur sehr begrenzt eine Aussage über die Schlackenbeständigkeit eines Feuerfestwerkstoffes, die sich direkt auf die Praxis übertragen lässt, weil die Prüfbedingungen deutlich von der Realität abweichen. Daher wurde zusätzlich ein Verschleißtest an der Induktionsschmelzanlage des DIFK in Höhr Grenzhäusern durchgeführt. Mit acht trapezförmigen Betonsegmenten unterschiedlicher Prüfbetone, die bei 500°C getempert worden sind, wurde die Seitenwandung eines induktiv beheizten

Schmelztiiegels zugestellt. Darin wurden 12 kg Stahl innerhalb von 3 Stunden auf 1600°C aufgeheizt. Der Stahl enthielt 0,9 % Kohlenstoff und war mit 1,1 % Mangan und 1,4 % Chrom legiert. Daraufhin erfolgte die Aufgabe von 750 g der sauren Schlacke (siehe Tabelle 48). Die Schlacke wurde stündlich gewechselt und es wurde eine Gesamtzahl von fünf Schlackenwechseln erreicht. Ab dem zweiten Wechsel wurde die Zugabemenge der neuen Schlacke auf jeweils 650 g reduziert, da die Schlacke nicht vollständig von der Schmelze entfernt werden konnte. Nach dem Ausgießen des Stahls und der Abkühlung wurden die Segmente der Länge nach ausgebaut, mit einer Diamantsäge halbiert, vermessen und fotografiert.

## **6.2. Charakterisierung der verwendeten Rohstoffe**

Tabelle 49: Hersteller, Herstellerbezeichnung, physikalische und chemische Analyse der als Feinstkomponente verwendeten Aluminiumoxide

Materialbezeichnung (Hersteller)	Kurzbezeichnung	O <sub>spez.</sub> (BET) / m <sup>2</sup> /g	KGV Lasergranulometer			Chemische Zusammensetzung gegläht					
			D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
NABALTEC AG (Hersteller)	Kurzbezeichnung	/ m <sup>2</sup> /g	/ μm	/ μm	/ μm	/ %	/ %	/ %	/ %	/ %	/ %
NABALOX NO 105	KTE UG										
NABALOX NO 315	KTE 3μm	1,20	0,90	3,50	6,70	99,69	0,25	0,02	0,02	0,01	0,003
NABALOX NO 135	KTE 5μm	0,83	1,4	5,5	14,6	99,84	0,09	0,02	0,02	0,02	0,006
NABALOX NO 625-30	BTE 1	3,5	0,36	1,75	4,61	99,84	0,09	0,02	0,02	0,02	0,007
NO VP 11722/15	BTE 2	7,7	0,4	2,15	14,38	99,04	0,14	0,54	0,03	0,11	0,130
NABALOX NO 725-10	RTE 1	1,75	0,30	2,30	4,60	99,82	0,09	0,02	0,02	0,02	0,006
NO BGO Vers. T1/63/09	RTE 2	2,35	0,54	1,22	2,56	99,70	0,08	0,09	0,02	0,03	0,087
NO 713-10 MF	RTE 3	7,40	0,22	0,79	2,46	99,81	0,08	0,04	0,02	0,04	0,017
NM 9922 B	RTE 4	7,80	0,23	0,74	2,21	99,70	0,08	0,05	0,01	0,04	0,086
NO 102 D45	RTE 5	11,10	0,39	0,92	2,28	99,70	0,26	0,01	0,02	0,01	0,002
NO 102 PTM	RTE 6	21,30	0,41	1,20	3,98	99,69	0,28	0,01	0,01	0,01	0,001
NO 101 D45	RTE 7	64,40	0,58	1,21	2,20	99,67	0,29	0,01	0,01	0,01	0,004

Tabelle 50: Hersteller, Herstellerbezeichnung, physikalische und chemische Analyse der als Feinstkomponente verwendeten Aluminiumhydroxide

			KGV Lasergranulometer				Chemische Zusammensetzung					
Materialbezeichnung		O <sub>spez.</sub> (BET)	D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Glühverlust
NABALTEC AG (Hersteller)	Kurzbezeichnung	/ m <sup>2</sup> /g	/ μm	/ μm	/ μm	/ %	/ %	/ %	/ %	/ %	/ %	/ %
Apyral 60 CD	AH 1	6,9	0,44	1,04	2,43	65,14	0,20	0,003	0,01	0,01	0,001	34,6
Apyral 200 SM	AH 2	16,1	0,216	0,37	0,899	65,01	0,327	0,007	0,007	0,01	0,001	34,6
Apyral AOH 60	BÖ 1	5	0,23	0,95	1,85	82,96	0,008	0,004	0,013	0,013	0,001	17,0
Apyral AOH 180 E	BÖ 2	15,6	0,15	0,62	1,62	82,92	0,03	0,005	0,01	0,01	0,001	17,0

Tabelle 51: Hersteller, Herstellerbezeichnung, physikalische und chemische Analyse des verwendeten Magnesiumoxids

			KGV Lasergranulometer			Chemische Zusammensetzung						
Materialbezeichnung		O <sub>spez. (BET)</sub>	D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Glühverlust
Nedmag B.v. (Hersteller)	Kurzbezeichnung	/ m <sup>2</sup> /g	/ μm	/ μm	/ μm	/ %	/ %	/ %	/ %	/ %	/ %	/ %
NDM 99 caustic	MgO caust	16,4	0,89	4,46	11,62	0,08	0,03	0,15	0,47	0,68	97,23	1,36

Tabelle 52: Hersteller, Herstellerbezeichnung, physikalische und chemische Analyse des verwendeten Tonerdeelementes

		KGV Lasergranulometer				Chemische Zusammensetzung						
Materialbezeichnung		O <sub>spez.</sub> (BET)	D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Glühverlust
Kerneos (Hersteller)	Kurzbezeichnung	/ m <sup>2</sup> /g	/ μm	/ μm	/ μm	/ %	/ %	/ %	/ %	/ %	/ %	/ %
Secar 71	CAC 70	1	0,95	8,14	39,61	69,8	0,27	0,25	0,1	29,2	0,12	0,18

Tabelle 53: Hersteller, Herstellerbezeichnung und Beschreibung der verwendeten Betonverflüssiger

Materialbezeichnung		Beschreibung des Herstellers
BASF (Hersteller)	Kurzbezeichnung	
Castament FS 10	PCE S	Polycarbonsäureester zur Verflüssigung von Feuerfestbetonen mit abbindeverzögernder Wirkung
Castament FW 10	PCE W	Polycarbonsäureester zur Verflüssigung von Feuerfestbetonen mit abbindebeschleunigender Wirkung
SIKA (Hersteller)	Kurzbezeichnung	
Viscocrete 111 P	PAE 1	Polymethacrylsäureester mit einer hohen Dichte an kurzen Seitenketten
Viscocrete 125 P	PAE 2	Polyacrylsäureester mit einer mittleren Dichte an Seitenketten mit mittlerer Länge
Viscocrete 225 P	PAE 3	Polyacrylsäureester mit einer geringen Dichte an langen Seitenketten

Tabelle 54: Hersteller, Herstellerbezeichnung, physikalische und chemische Analyse der verwendeten Sinterkorundkörnungen

Materialbezeichnung		Kornfraktion	KGV Lasergranulometer			Chemische Zusammensetzung					
Silkem (Hersteller)	Kurzbezeichnung		D <sub>10</sub> / µm	D <sub>50</sub> / µm	D <sub>90</sub> / µm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / %	Na <sub>2</sub> O / %	SiO <sub>2</sub> / %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / %	CaO / %	MgO / %
T60 1-3 mm	SK 1-3 mm	1-3 mm	---	---	---						
T60 0,5-1 mm	SK 0,5-1 mm	0,5-1 mm	---	---	---						
T60 0-0,5 mm	SK 0-0,5 mm	0-0,5 mm	---	---	---						
T60 0-0,3 mm	SK 0-0,3 mm	0-0,3 mm	---	---	---						
T60 < 45 µm LI	SK < 45 µm	---	1,1	11,7	32,1	99,50	0,40	0,09	k.a.	k.a.	k.a.

### **6.3. Anhang zu Kapitel 4.1.1. (Anwendungstechnische Untersuchungen zum Einfluss der $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Reaktivität auf das Phänomen „Abbinden und Erhärten“)**

#### Ziel

Diese Versuchsreihe diente dem Zweck, zu untersuchen, welchen Einfluss die Reaktivität des Aluminiumoxides auf das Abbinden und Erhärten des zu untersuchenden, alternativen Bindersystems hat. Da eine Reaktionsbeteiligung für die feinste und somit reaktivste Aluminiumoxidkomponente des Betons am wahrscheinlichsten ist, sollte es ausreichen, allein diese zu variieren. Wenn eine Reaktionsbeteiligung des Aluminiumoxides vorliegt, sollten Änderungen in der Reaktivität der feinsten Komponente Auswirkungen auf das Abbinden und die Erhärtung eines Betons haben. Forschungsgegenstand dieser Arbeit ist allein die Reaktionsbeteiligung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ein  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (RTE 7), und zwei unterschiedlich feine Hydrargillite wurden in die Untersuchungen mit einbezogen, um einen Vergleich zu dem bereits beschriebenen Stand der Technik zu ermöglichen. Zusätzlich wurden auch zwei Böhmiten unterschiedlicher Feinheit getestet.

#### Durchführung

Zusammen mit dem Industriepartner wurde eine praxisnahe Betonrezeptur ausgewählt. Es handelte sich um einen verflüssigten, frei fließenden Korundbeton. Die Rezeptur der Masse ist in Tabelle 55 dargestellt. Im Körnungsanteil wurde Sinterkorund (SK) verwendet, im Matrixanteil sowohl Sinterkorund, als auch kalzinierte und reaktive Tonerde, wobei die reaktive Tonerde die feinste Komponente darstellte und variiert wurde. Als MgO wurde dieselbe kaustisch gebrannte Qualität gewählt, die auch in den Vorversuchen (siehe Kapitel 2.1.) zum Abbinden der Testmasse geführt hatte.



Tabelle 55: Rezeptur des Testbetons und des als Binderleim definierten Feinanteiles [Ves2011]

-	<u><b>Versatz Frischbeton</b></u>	<u><b>Versatz Binderleim</b></u>
<u><b>Rohstoffe</b></u>	<u><b>Gehalt / %</b></u>	<u><b>Gehalt / %</b></u>
SK 1-3 mm	41,3	
SK 0,5-1 mm	8,4	
SK 0-0,5 mm	15,8	
SK < 45 µm	9,5	
KTE 3 µm	22,3	89,2
Feinstkomponente	2,5	10,0
MgO	0,125	0,5
PCE S	0,05	0,2
PCE W	0,025	0,1
<i>Summe Feststoff</i>	100,0	100,0
	<u><b>Gehalt / ml/ 100 g FS</b></u>	<u><b>Gehalt / ml/ 100 g FS</b></u>
Dest. H <sub>2</sub> O	5,9	18,5

Als Betonverflüssiger wurde eine Kombination aus zwei nicht näher beschriebenen Polycarbonsäureestern verwendet, die nach Angaben des Herstellers in zementgebundenen Massen zu guter Verarbeitbarkeit und praxisgerechter Abbindezeit führt. Als Binderleim wurden alle Betonbestandteile definiert, die nicht Sinterkorund sind, da angenommen wurde, dass sich Sinterkorund an der Hydratationsreaktion nicht signifikant beteiligen kann, da dieser aufgrund der hohen Herstellungstemperatur als totgebrannt einzuschätzen ist.

Der Gehalt an Feinstkomponente wurde nach Möglichkeit nicht verändert. Ausnahmen sind die Feinstkomponente RTE 7 und die Hydroxide. Der Gehalt an RTE 7 musste signifikant reduziert werden, da der Beton ansonsten nicht mehr verarbeitbar war. Der Gehalt an den Hydroxiden Hydrargillit und Böhmit wurde angehoben, da diese Pulver einen geringeren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt besitzen, als die Aluminiumoxide. So sollte sichergestellt werden, dass die gleiche Menge an Aluminationen zur Verfügung gestellt wird. Die Differenz zu 100 % wurde jeweils mit KTE 3µm ausgeglichen. Zusätzlich wurden die beiden Rezepturen, welche KTE 3µm und RTE 3 als Feinstkomponente enthalten, auch ohne Zugabe von MgO ausgeprüft.

Tabelle 56: Rezepturanpassungen aufgrund der schlechten Verarbeitbarkeit der Masse mit RTE 7 und des geringeren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes der Hydroxide [Ves2011]

<u>Bezeichnung</u>	<u>Gehalt im Frischbeton</u>	<u>Gehalt im Binderleim</u>
	/ %	/ %
KTE 3 $\mu\text{m}$	2,5	10
RTE 1	2,5	10
RTE 2	2,5	10
RTE 3	2,5	10
RTE 4	2,5	10
RTE 5	2,5	10
RTE 6	2,5	10
RTE 7	0,652	2,5
AH 1	3,825	15,3
AH 2	3,825	15,3
BÖ 1	3	12
BÖ 2	3	12

Frischbetone und Binderleime wurden nach der Arbeitsvorschrift am Planetenmischer hergestellt. An Binderleimen wurde die Abbindezeit mittels des Vicat-tests, an den abgebundenen und getrockneten Binderleimen wurde eine TGA durchgeführt. An einem Binderleim, nämlich dem der zu der höchsten Festigkeit führte, wurde eine XRD-Analyse durchgeführt. An den Frischbetonen wurde die Konsistenz bestimmt, an abgebundenen Prüfzylindern die Rohdichte und die KDF. (Für die Beschreibung der Verfahren siehe Anhang 6.1.). Die Betone, die kein MgO enthielten wurden in der Form für 72 h bei 110°C getrocknet und besonders vorsichtig ausgeformt. So war auch für diese Proben eine Bestimmung von Dichte und Festigkeit möglich, wenn auch die geringe Festigkeit zu Kantenabplatzern führte und somit die Dichtewerte verfälschte. Die Untersuchungen des Kapitels 4.1.1. wurden gemeinsam mit B. Vesenberg durchgeführt und im Rahmen einer Diplomarbeit [Ves2011] bereits veröffentlicht.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Herkunft und Beschreibung der Ausgangsstoffe findet sich im Anhang 6.2. in den Tabellen 49 - 51 und 53 - 54. Tabelle 57 fasst übersichtlich die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Feinstkomponenten zusammen. KTE 3µm ist die größte verwendete Tonerde und nicht als reaktive Tonerde zu bezeichnen. Die Reaktivtonerden wurden so ausgewählt, dass die Bandbreite der spezifischen Oberflächen der Aluminiumoxide von 1,2 bis ca. 65 m<sup>2</sup>/g reicht. Die mit dem Lasergranulometer gemessene Korngrößenverteilung der Aluminiumoxide erreicht ein Minimum bei RTE 4. Obwohl die Aluminiumoxide RTE 5, 6 und 7 noch höhere spezifische Oberflächen und somit noch kleinere Primärkristalle aufweisen, liegen sie in größeren Kornverbänden, wahrscheinlich Aggregaten, vor. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich die Feinstkomponenten RTE 5, 6 und 7 negativ auf das Fließverhalten und die Packungsdichte der Massen auswirken werden.

Tabelle 57: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Feinstkomponenten [Ves2011]

-	<b><u>BET</u></b>	<b><u>KGV Lasergranulometer</u></b>		
<b><u>Bezeichnung</u></b>	<b><u>spez. Oberfläche</u></b>	<b><u>D<sub>10</sub></u></b>	<b><u>D<sub>50</sub></u></b>	<b><u>D<sub>90</sub></u></b>
	/ m <sup>2</sup> /g	/ µm	/ µm	/ µm
KTE 3µm	1,20	0,90	3,50	6,70
RTE 1	1,75	0,30	2,30	4,60
RTE 2	2,35	0,54	1,22	2,56
RTE 3	7,40	0,22	0,79	2,46
RTE 4	7,80	0,23	0,74	2,21
RTE 5	11,10	0,39	0,92	2,28
RTE 6	21,30	0,41	1,20	3,98
RTE 7	64,40	0,58	1,21	2,20
AH 1	6,9	0,44	1,04	2,43
AH 2	16,1	0,22	0,37	0,90
BÖ 1	5	0,23	0,95	1,85
BÖ 2	15,6	0,15	0,62	1,62

KTE: Kalzinierte Tonerde

RTE: Reaktive Tonerde

AH: Hydrargillit

BÖ: Böhmit

Hydrargillit und Böhmit wurden jeweils mit einer Korngröße von ca. 1  $\mu\text{m}$  und ca. 0,5  $\mu\text{m}$  für die Untersuchungen ausgewählt. Mit einer spezifischen Oberfläche von 16,4  $\text{m}^2/\text{g}$  und einer mittleren (Sekundär-)Korngröße von 4,5  $\mu\text{m}$  ist das Pulver  $\text{MgO}_{\text{kaust.}}$  als reaktives Magnesiumoxid zu betrachten. Es liegt in Aggregaten aus sub- $\mu\text{m}$  feinen Primärkristallen vor und dürfte daher ebenfalls einen negativen Effekt auf das Fließverhalten der Masse haben. Dies geht aus dem Verhältnis von spezifischer Oberfläche und mittlerer Korngröße hervor. REM-Aufnahmen, die erst in Kapitel 4.2.1. aufgeführt sind, illustrieren dies. Da  $\text{MgO}$ , Sinterkorund und Verflüssiger nicht variiert wurden, gehen sie in die Auswertung dieser Versuchsreihe nicht ein. Folglich sind die Eigenschaften dieser Ausgangsstoffe nur im Anhang aufgeführt.

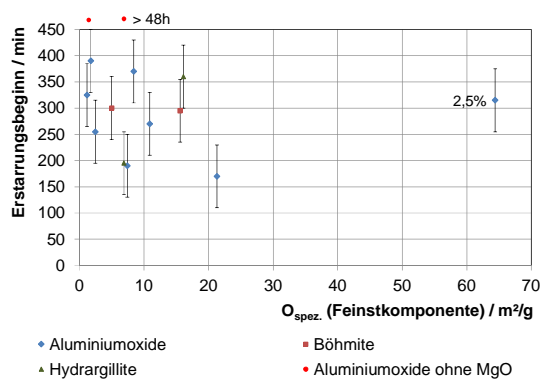


Diagramm 138: Abbindezeiten der Betone über der spezifischen Oberfläche der Feinstkomponente [Ves2011]

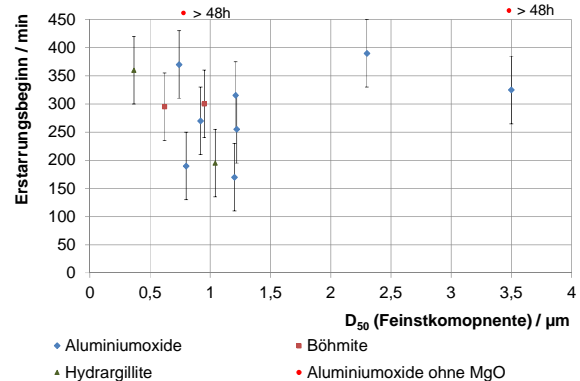


Diagramm 139: Abbindezeiten der Betone über der mittleren Korngröße der Feinstkomponente [Ves2011]

In Diagramm 138 und 139 ist die Abbindezeit der Betone sowohl über der spezifischen Oberfläche, als auch der mittleren Korngrößen der Feinstkomponente aufgetragen. Eine eindeutige Korrelation lässt sich nicht erkennen. Auch überschneiden sich die Fehlerbalken kaum. Die Fehlerbalken repräsentieren jedoch ausschließlich die Genauigkeit der Messmethode. Andere Einflüsse, die zum Beispiel die unterschiedlichen Herstellverfahren der Aluminiumoxide bedingen, können hier nicht diskutiert werden, da der Hersteller dieser kommerziellen Rohstoffe die Herstellverfahren nicht im Detail offenlegt. Auch die Böhmit und Hydrargillite scheinen keinen signifikanten Einfluss auf die Abbindegeschwindigkeit des Bindersystems zu haben.

Diagramm 140 zeigt eine typische TGA-Kurve eines abgebundenen Binderleimes. Die TGA-Kurven aller Binderleime, die ein  $\alpha$ -Aluminiumoxid als Feinstkomponente enthalten, zeigen diesen charakteristischen Verlauf, nach dem ein annähernd kontinuierlicher Massenverlust von ca. 0,8 % über den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis ca. 400°C stattfindet. Die Tatsache, dass unterhalb von 250°C ein Masseverlust stattfindet, ist ein Hinweis darauf, dass

eine Reaktionsbeteiligung des Aluminiumoxids an der Hydratation vorliegt, denn allein mit Brucit ist ein Masseverlust unterhalb dieser Temperatur nicht zu erklären.

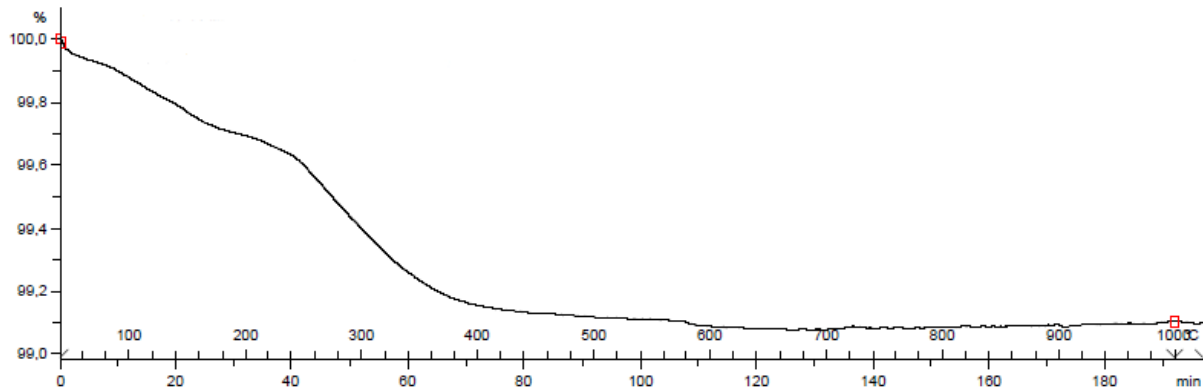


Diagramm 140: TGA-Kurve des abgebindenen Binderleimes mit RTE 3 [Ves2011]

Da der Masseverlust quasi kontinuierlich stattfindet, stellt Tabelle 58 nur die Summe des Masseverlustes über den gesamten Temperaturbereich (also den Glühverlust) der abgebindenen Binderleime dar.

Zusätzlich wird der bereinigte Glühverlust angegeben, den man erhält, indem man den Glühverlust der Hydroxide, die als Ausgangsmaterial für die Binderleime eingesetzt wurden, von dem nach der Abbindung gemessenen Glühverlust abzieht. Der bereinigte Glühverlust gibt somit Aufschluss über ausschließlich die bei der Abbindung entstandenen Hydrate.

Dabei ist zu erkennen, dass alle MgO enthaltenden Binderleime, mit Ausnahme von RTE 7, annähernd den gleichen Glühverlust zeigen. Auch dieses Ergebnis lässt vermuten, dass die Variation der Feinstkomponente keinen Einfluss auf die Menge des entstandenen Hydratationsproduktes hat. Sehr wohl ist der Einfluss des Magnesiumoxides zu erkennen: die beiden MgO-freien (Binder-)leime zeigen einen signifikant niedrigeren Glühverlust. Dieses Ergebnis ist zunächst erwartungsgemäß, da ja MgO die einzige Komponente ist, die spontan mit Wasser reagieren und ein Hydrat bilden kann. Betrachtet man allerdings die Differenz zwischen den Glühverlusten der MgO enthaltenden Binderleime und der MgO-freien Binderleime (Tabelle 59) fällt auf, dass Glühverlust der MgO enthaltenden Binderleime nicht oder zumindest nicht ausschließlich auf der Hydratation von MgO zu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  beruhen kann, denn ein Binderleim, der 0,5 % MgO enthält kann bei voller Umsetzung des MgO nur maximal 0,22 % Glühverlust haben. Daraus lässt sich schließen, dass das verwendete Aluminiumoxid in der Lage ist, sich an einer Hydratation von MgO zu beteiligen. Es liegt nahe, dass hydrotalcitartige Doppelhydroxide, wie in Kapitel 3.1.4 ff. beschrieben, vorliegen,

dies kann allerdings mit den TGA-Daten nicht zweifelsfrei bewiesen werden. Da jedoch der Glühverlust fast aller abgebundenen Binderleime annähernd der gleiche ist, kann davon ausgegangen werden, dass bereits die unreaktivste Feinstkomponente, die hier verwendet wurde, KTE 3µm, bereits ausreichend reaktiv ist, um in Anwesenheit von MgO mindestens ein gemeinsames Hydratationsprodukt zu bilden.

Tabelle 58: Glühverlust der abgebundenen Binderleime und um den Masseverlust der hydroxidischen Ausgangsstoffe bereinigter Glühverlust [Ves2011]

<b><u>Bezeichnung</u></b> <b><u>des</u></b> <b><u>Binderleimes</u></b>	<b><u>Glühverlust</u></b> $_{1000^{\circ}\text{C}}$ / %	<b><u>Bereinigter</u></b> <b><u>Glühverlust</u></b> $_{1000^{\circ}\text{C}}$ / %
KTE 3µm	0,78	0,78
RTE 1	0,85	0,85
RTE 2	0,84	0,84
RTE 3	0,85	0,85
RTE 4	0,92	0,92
RTE 5	0,78	0,78
RTE 6	0,84	0,84
RTE 7	1,40	1,40
BÖ 1	2,87	0,83
BÖ 2	2,86	0,82
AH 1	6,09	0,80
AH 2	6,32	1,03
KTE 3µm ohne MgO	0,46	0,46
RTE 3 ohne MgO	0,37	0,37

Messgenauigkeit:  $\pm 0,04$  % absolut

Tabelle 59: Differenz zwischen dem Glühverlust der abgebundenen Binderleime mit MgO und derer ohne MgO [Ves2011]

<b><u>Feinstkomponente</u></b>	<b><u><math>\Delta</math> GV / %</u></b>
KTE 3µm	0,32
RTE 3	0,48

RTE 7 ist die einzige Feinstkomponente, die einen signifikant höheren Glühverlust ausbildet. Dies liegt darin begründet, dass die  $\gamma$ -Phase des Aluminiumoxides, die in RTE 7 dominiert, auch in der Lage ist mit Wasser Hydrate zu bilden, wie zum Beispiel  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gel oder Bayerit, und das unabhängig davon, ob MgO zugegen ist, oder nicht (vgl. Kapitel 3.1.2.).

Die XRD-Analyse des abgebundenen Binderleimes mit der höchsten KDF (RTE 3, siehe Diagramm 141) liefert keinen Hinweis über die Hydratationsprodukte. Neben  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist keine weitere kristalline Phase zu erkennen. Die folgenden drei Aspekte können einzeln oder in Kombination der Grund dafür sein, dass die XRD-Analyse kein Hydratationsprodukt detektiert:

- Die Konzentration der hydroxidischen Hydratationsprodukte liegt unterhalb der Nachweisgrenze für die XRD-Analyse.
- Die Kristallitgröße der Reaktionsprodukte ist so klein, dass sie in der XRD-Analyse als röntgenamorph erscheinen, oder die Nachweisgrenze merklich erhöht ist.
- Die Reaktionsprodukte sind amorph und können daher in der XRD-Analyse überhaupt nicht detektiert werden.

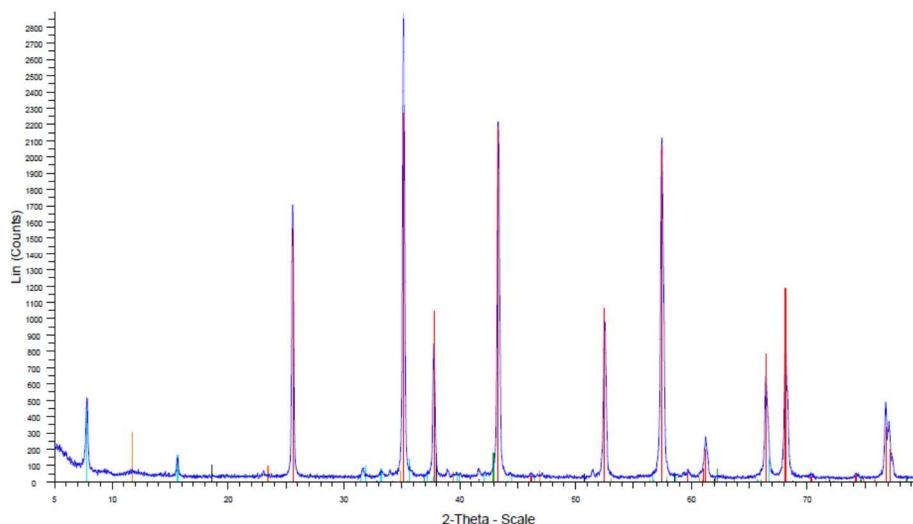


Diagramm 141: XRD des abgebundenen Binderleimes mit der Feinstkomponente RTE 3 [Ves2011]

| Hydrotalcit    
 | Brucit    
 |  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$     
 |  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$     
 | Periklas

Das Ausbreitmaß aller Frischbetone lag bei  $100\% \pm 5\%$ , was in etwa der Wiederholgenauigkeit dieser Messmethode entspricht. Das bedeutet, dass die Änderung der

Feinstkomponente, die nur 2,5 % der gesamten Rezeptur ausmachte nicht ausreichte, um das Fließverhalten des Testbetons signifikant zu verändern.

Um den Einfluss der Feinstkomponenten, die als Microfüller fungieren, auf die Betonrohddichte zu illustrieren wurde die gemessene Rohddichte auf die theoretische Dichte bezogen. So können die Einflüsse der unterschiedlichen Minerale direkt miteinander verglichen werden.

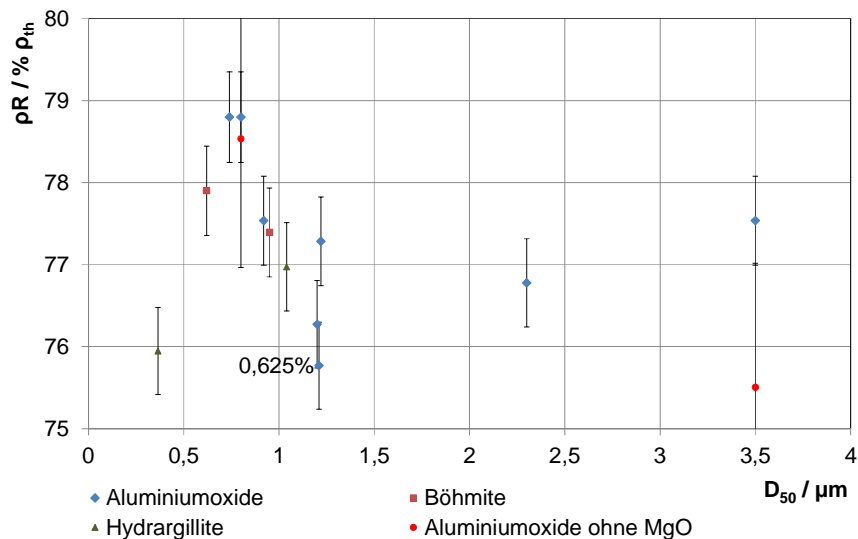


Diagramm 142: Rohddichte der Betone in Abhängigkeit der mittleren Korngröße der Feinstkomponente [Ves2011]

Diagramm 142 illustriert, dass ausschließlich die feinsten Feinstkomponenten (RTE 3, RTE 4 und BÖ 2) signifikant in einer Erhöhung der Betonrohddichte resultieren. Einen negativen Einfluss auf die Betonrohddichte haben hingegen alle Feinstkomponenten mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  (RTE 6, RTE 7 und AH 2).

Aufgrund des Dichteeinflusses wäre eine Betrachtung der KDF der Betone über den physikalischen Eigenschaften mittlere Korngröße und spezifische Oberfläche irreführend. Diagramm 143 illustriert daher die Festigkeit über der Rohddichte der Betone und zeigt, dass die Rohddichte den dominierenden Festigkeitseinfluss hat. Der Bereich der untersuchten Porositäten ist allerdings so klein, dass eine exponentielle Gesetzmäßigkeit, die den Zusammenhang zwischen Dichte und Festigkeit eines hydraulischen Binders beschreibt, nicht zum Vorschein tritt. In Diagramm 143 liefert bereits eine Ausgleichsgerade eine gute Korrelation.



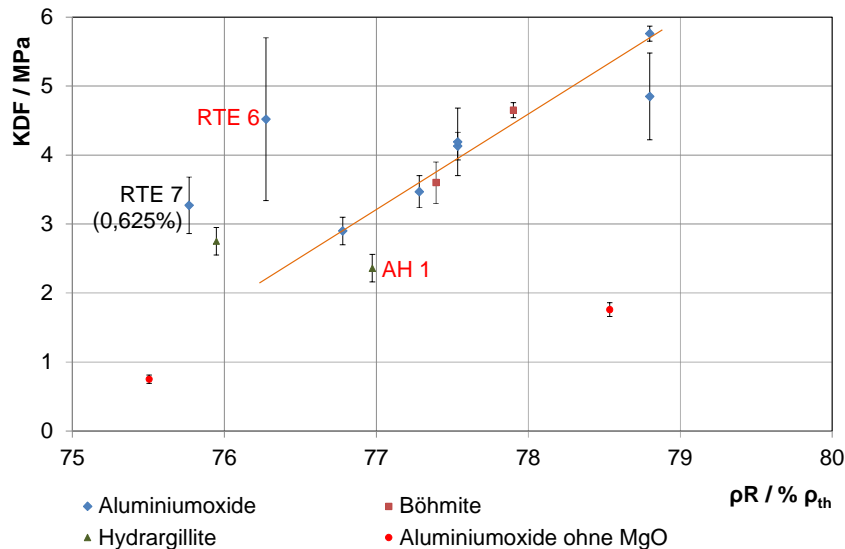


Diagramm 143: Festigkeit der Betone in Abhängigkeit ihrer Rohdichte. [Ves2011]

Ein mathematischer Zusammenhang zwischen Dichte und Festigkeit eines Betons ist natürlich nur dann zulässig, wenn der Anteil der festigkeitsrelevanten Phasen der gleiche ist. Somit kann auch mit Hilfe der Glühverluste begründet werden, warum die MgO-freien Betone Festigkeiten deutlich unterhalb der Ausgleichsgeraden zeigen, und warum RTE 7 eine Festigkeit deutlich oberhalb der Ausgleichsgeraden aufweist. Die Proben RTE 6 und AH 1 werden als Ausreißer gewertet.

### Zusammenfassung

In dieser Untersuchungsreihe wurde die feinste Aluminiumoxidkomponente eines Testbetons variiert um erste Erkenntnisse zu der vermuteten hydraulischen Bindung zu erhalten. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass durch die Wahl unterschiedlich reaktiver  $\alpha$ -Aluminiumoxide die Konzentration der bei der Abbindung entstehenden Hydratphase(n) nicht beeinflusst werden kann. Dies wird als Hinweis darauf gewertet, dass bereits das unreaktivste Aluminiumoxid, das verwendet wurde, ausreichend reaktiv ist, um zusammen mit dem MgO eine  $Al_2O_3$ -enthaltende Hydratphase zu bilden. Glühverlustmessungen lieferten einen vielversprechenden Hinweis dafür, dass nicht ausschließlich Brucit als Hydratationsprodukt vorliegen kann. XRD-Untersuchungen konnten dies aber nicht belegen. Eine Festigkeitsoptimierung gelang allein über eine Verbesserung der Packungsdichte. Einen weiteren Festigkeitsbeitrag kann die Hydratisierbarkeit von  $\gamma$ -Tonerde liefern, dies ist jedoch weder neu, noch Ziel dieser Arbeit.

## **6.4. Anhang zu Kapitel 4.1.2. (Anwendungstechnische Untersuchungen zum Einfluss der MgO-Reaktivität und Zugabemenge auf das Phänomen „Abbinden und Erhärten“)**

### Ziel

Diese Versuchsreihe sollte den Einfluss des Magnesiumoxides auf das Abbinden und Erhärten des alternativen Bindersystems aufdecken. Dazu wurde neben dem Magnesiumoxid, das im vorherigen Kapitel verwendet wurde, sowohl ein theoretisch reaktiveres, als auch ein unreaktiveres MgO verwendet. Zudem wurde die Reaktivität einiger Magnesiumoxide durch Nachbehandlungsschritte wie Tempern und Nachmahlen beeinflusst. Neben der Reaktivität wurde auch die Zugabemenge des Magnesiumoxides variiert. Die MgO-Zugabemenge war nach unten dadurch begrenzt, dass bei zu geringer Zugabe keine Abbindung mehr messbar war, und dass bei zu hoher Zugabe die praxisgerechte Verarbeitbarkeit der Masse nicht mehr gegeben war. So sollte ein Bindersystem mit maximaler Festigkeit resultieren, welches wiederum die Chance für den analytischen Nachweis der Reaktionsprodukte erhöhen sollte. Die genauere Kenntnis der Einflussfaktoren soll erste Hinweise zum Verständnis der Abbindereaktion liefern.

### Durchführung

Für den Testbeton wurde der gleiche Körnungsaufbau wie in Kapitel 4.1.1. verwendet (siehe Tabelle 60). Als Feinstkomponente wurde RTE 3 eingesetzt, weil diese zu den besten Festigkeiten führte. Ein Vorversuch hat gezeigt, dass sich Trinatriumzitat (TNC, VWR International GmbH, Darmstadt, technisch rein) besser als Verflüssiger für das vorliegende System eignet, und höhere MgO-Gehalte zulässt, ohne dass die Verarbeitbarkeit leidet. Im Vergleich zu den in Kap. 4.1.1. verwendeten PCEs hat TNC eine stark abbindeverzögernde Wirkung. Da die MgO-Gehalte stark variierten, musste die Differenz zu 100 % wiederum mit KTE 3µm ausgeglichen werden. Als MgO mit mittlerer Reaktivität wurden zwei verschiedene Produktionschargen eines kaustisch gebrannten Magnesiumoxides (M 1) mit einer spezifischen Oberfläche von 10-20 m<sup>2</sup>/g laut Hersteller verwendet. Die erste der Chargen wurde zusätzlich bei 600°C getempert um evtl. durch die Alterung der Probe angelagerte OH-Gruppen wieder auszutreiben. Als reaktives MgO (M 2) wurde eine Qualität mit einer

spezifischen Oberfläche von ca. 50 m<sup>2</sup>/g laut Lieferant verwendet. Da die erste Probe aufgrund eines Produktionsfehlers allerdings eine spezifische Oberfläche von nur ca. 6 m<sup>2</sup>/g aufwies, wurde eine neue Probe geordert. Als unreaktives MgO (M 3) wurde eine totgebrannte Qualität mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 1 m<sup>2</sup>/g verwendet. Das unreaktive MgO wurde zusätzlich nachgemahlen. Da eine Mahlung des reinen MgO-Pulvers mit der vorhandenen Mühle nicht möglich war, wurde eine Mischung aus 90 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und M 3 gemeinsam für 10 Minuten bei 500 U/min in einer Planetenkugelmühle (PM 100 Retzsch) vermahlen (M 3 g). Die Mahlbedingungen wurden so gewählt, dass die Korngrößenverteilung des Aluminiumoxides nach der Mahlung ungefähr der von KTE 3µm entsprechen sollte.

Tabelle 60: Rezeptur des Testbetons und des als Binderleim definierten Feinanteiles

-	<u><b>Versatz Frischbeton</b></u>	<u><b>Versatz Binderleim</b></u>
<u><b>Rohstoffe</b></u>	<u><b>Gehalt / %</b></u>	<u><b>Gehalt / %</b></u>
SK 1-3 mm	41,3	
SK 0,5-1 mm	8,4	
SK 0-0,5 mm	15,8	
SK < 45 µm	9,5	
KTE 3 µm	22,475 – x	89,9 – 4 x
RTE 3	2,5	10,0
MgO	x	4 x
TNC	0,025	0,1
<i>Summe Feststoff</i>	100,0	100,0
	<u><b>Gehalt</b></u> <u><b>/ ml/ 100 g FS</b></u>	<u><b>Gehalt</b></u> <u><b>/ ml/ 100 g FS</b></u>
Dest. H <sub>2</sub> O	5,9	18,5

Zusätzlich zu Korngrößenverteilung, spezifische Oberfläche und chemische Zusammensetzung (nur Kationen) wurde an den Magnesiumoxiden eine Reaktivitätsbestimmung mittels Zitronensäuretitration durchgeführt (Siehe Kapitel 6.1.). Da die Durchführung der Reaktivitätsbestimmung mittels Zitronensäuretitration erst im Nachhinein beschlossen wurde und das gesamte Material für die Betonuntersuchungen

verbraucht wurde, konnten die im Labor hergestellten Pulver M 1 600°C und M 3 g nicht miteinbezogen werden. Die Frischbetone und Binderleime wurden, wie in Kap. 4.1.1. beschrieben, hergestellt und charakterisiert.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Eigenschaften der verwendeten Magnesiumoxide sind in Tabelle 61 aufgelistet.

Tabelle 61: Chemische und physikalische Analyse der Magnesiumoxide

<b>Bezeichnung</b>	<b><u>M 1</u> a</b>	<b><u>M 1</u> b</b>	<b><u>M 1</u> 600°C</b>	<b><u>M 2</u> a</b>	<b><u>M 2</u> b</b>	<b><u>M 3</u></b>	<b><u>M 3</u> g*</b>
<b>Lasergranulometrie</b>							
D <sub>10</sub> / $\mu\text{m}$	0,85	0,90	0,97	0,93	1,60	1,15	0,60
D <sub>50</sub> / $\mu\text{m}$	4,2	3,8	5,1	5,2	11,1	11,9	2,3
D <sub>90</sub> / $\mu\text{m}$	11,0	10,3	17,1	37,4	20,6	31,4	6,6
<b>Chemische Analyse des geglühten Materials</b>							
MgO / %	98,5	98,3	98,4	99,8	98,7	98,3	---
CaO / %	0,72	0,82	0,71	0,15	0,79	0,83	---
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / %	0,07	0,06	0,08	0,01	0,09	0,07	---
SiO <sub>2</sub> / %	0,13	0,13	0,13	<0,01	0,26	0,16	---
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / %	0,47	0,46	0,48	<0,01	0,12	0,57	---
Glühverlust / %	2,19	1,74	1,87	0,87	9,20	0,15	0,26
O <sub>spez.</sub> (BET) / m <sup>2</sup> /g	16,3	20,3	14,5	6,4	49,3	1,0	2,4

\* Werte nach gemeinsamer Vermahlung mit Aluminiumoxid bestimmt

Es ist zu erkennen, dass sich der Glühverlust von M 1 a durch die Nachkalzination nur geringfügig reduzierte, was ein Hinweis darauf ist, dass es sich nicht um Hydroxidionen, sondern um Carbonationen handeln könnte, die durch die Alterung auf der Oberfläche des MgO angelagert wurden. Zusätzlich fällt auf, dass sich die spezifische Oberfläche von M 1 a durch die Kalzination bereits um mehr als 10 % reduziert hat und dass die Nachkalzination offenbar eine Vergrößerung der Korngrößenverteilung bewirkt hat, zu erkennen am Anstieg im D<sub>90</sub>. Dass es sich bei M 2 a um eine Fehllieferung des Lieferanten handelte, ist nicht nur an der zu niedrigen spezifischen Oberfläche, sondern auch an der auffällig hohen Reinheit zu erkennen. M 2 b zeigte einen bemerkenswert hohen Glühverlust von ca. 10 %. Während M 3 mit einer mittleren Korngröße von 11,9  $\mu\text{m}$  zu den größten, untersuchten Magnesiumoxiden gehört, kann die Korngröße des Magnesiumoxides in M 3 g nur abgeschätzt werden.

Zweifelloos ist der Zerkleinerungseffekt in der Labormühle aber signifikant. Die kationischen Hauptverunreinigungen in allen Magnesiumoxiden außer M 2 a sind Kalzium und Eisen.

Die Abbildungen 50 bis 52 zeigen die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der verschiedenen Derivate von M 1. Alle zeigen, so wie es die hohe spezifische Oberfläche bereits vermuten ließ, eine Struktur von rundlichen, porösen Aggregaten. Die dünnen, plättchenförmigen Strukturen, die bei M 1 a erkannt werden können, zeigt M 1 600°C nicht mehr, was darauf schließen lässt, dass es sich dabei um  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Kristallite handelt, die durch die Temperung bei 600°C eliminiert werden.

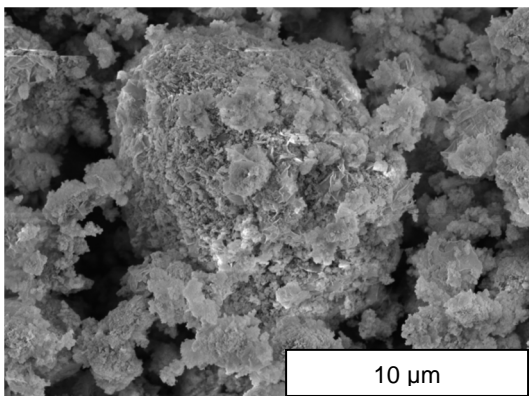


Abbildung 50: REM-Aufnahme von Magnesiumoxid M 1 a

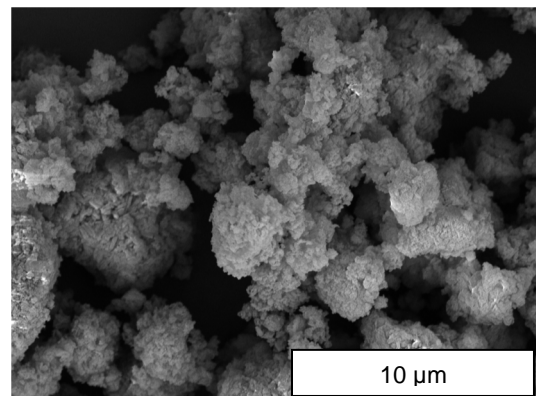


Abbildung 51: REM-Aufnahme von Magnesiumoxid M 1 b

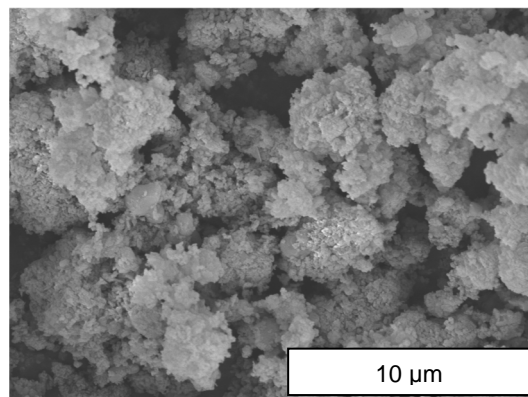


Abbildung 52: REM-Aufnahme von Magnesiumoxid M 1 600°C

Auch M 2 a erscheint im Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 53) als rundliche, poröse Aggregate und zeigt vereinzelt dieselben Brucitkristallite wie M 1 a. Der zweifellos in M 2 b vorhandene  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Anteil erscheint im Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 54) hingegen eher als dichte, „pelzige“ Umhüllung der MgO-Partikel.

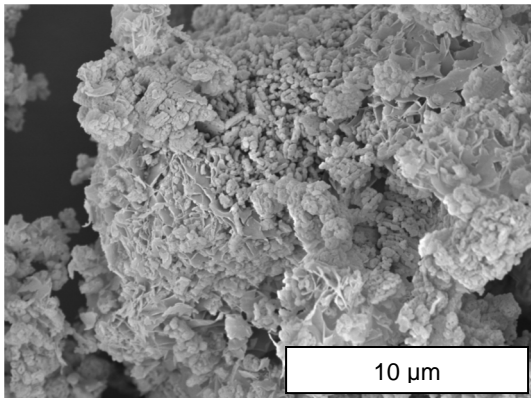


Abbildung 53: REM-Aufnahme von Magnesiumoxid  
M 2 a

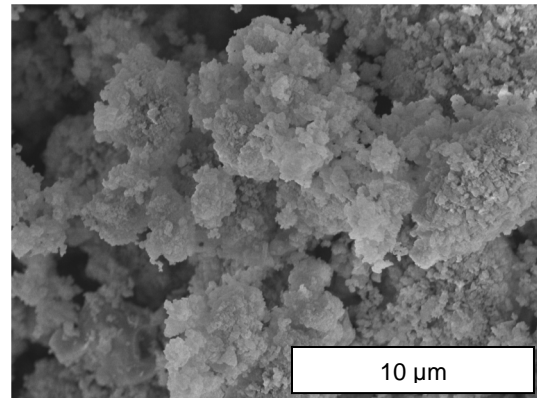


Abbildung 54: REM-Aufnahme von Magnesiumoxid  
M 2 b

In Abbildung 55 ist zu erkennen, dass selbst die dichten Partikel, aus denen M 3 besteht, von einem Filz aus  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Kristalliten überzogen sind. In Abbildung 56 sind die Aluminiumoxidpartikel nicht von den MgO-Partikeln zu unterscheiden.

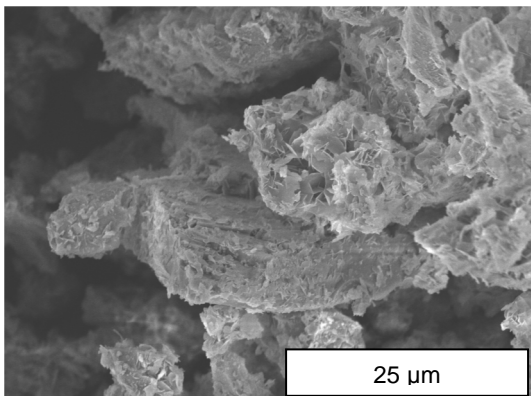


Abbildung 55: REM-Aufnahme von Magnesiumoxid  
M 3

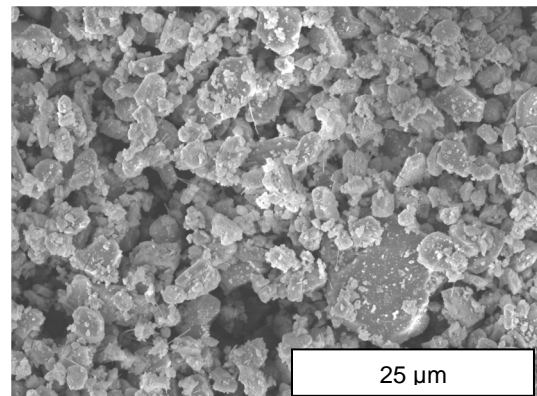


Abbildung 56: REM-Aufnahme von Magnesiumoxid  
M 3 g

Diagramm 144 zeigt die Ergebnisse der Zitronensäuretitration. Auf den ersten Blick fällt auf, dass nicht allein die spezifische Oberfläche einer MgO-Probe einen Einfluss auf die Reaktivität hat, da keine eindeutige Korrelation zwischen spezifischer Oberfläche und Reaktivität vorliegt.

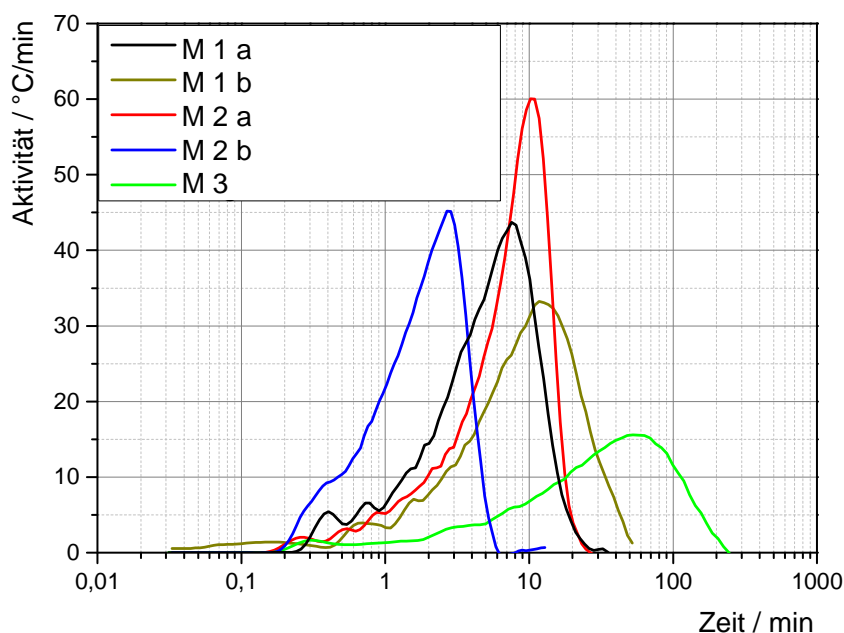


Diagramm 144: Wärmeentwicklung der Magnesiumoxide, bestimmt mittels Zitronensäuretitration

Tabelle 62 demonstriert, dass weder die gemessene spezifische Oberfläche, noch die mittels Zitronensäuretitration bestimmte Reaktivität einen genauen Rückschluss zulassen, wie reaktiv das Magnesiumoxid in der Anwendung im Bindersystem auftritt.

Tabelle 62: Reaktivität der Magnesiumoxide bei verschiedenen Bestimmungsmethoden

<b><u>Bezeichnung</u></b>	<b><u>O<sub>spez.</sub> / m<sup>2</sup>/g</u></b> (BET)	<b><u>Zeit bis</u></b> <b><u>Maximum / min</u></b> (Zit. Titr.)	<b><u>Abbindezeit</u></b> <b><u>/ min</u></b> (x = 0,75%)
M 1 a	16,3	7,5	3
M 1 b	20,3	11,8	300
M 1 600°C	14,5	n.b.	120
M 2 a	6,4	10,2	480
M 2 b	49,3	2,7	600
M 3	0,96	52,7	1920
M 3 g	> 5*	n.b.	330

Besonders auffällig ist, dass das Magnesiumoxid M 2 b, welches aufgrund der höchsten spezifischen Oberfläche die höchste Reaktivität zeigen sollte, was mittels

Zitronensäuretitration auch festgestellt werden konnte, in der Anwendung im Bindersystem eine der längsten Abbindezeiten aufweist. Nur das totgebrannte M 3 zeigt sich sowohl in der Zitronensäuretitration, als auch in der Anwendung am unreaktivsten. Die Zitronensäuretitration bestimmt die Reaktivität eines MgO-Pulvers bei einem pH-Wert von 3. In der Anwendung hingegen liegt ein pH-Wert von  $> 9$  vor. Der hohe Anteil an Hydroxidionen, der in M 2 b bereits enthalten ist, wirkt bei dem alkalischen pH-Wert als Passivierungsschicht und inhibiert eine schnelle Reaktion des Magnesiumoxides mit dem Wasser. In der Säuretitration ist das Magnesiumhydroxid sehr gut wasserlöslich, was den Passivierungseffekt eliminiert. Auch zwischen den Magnesiumoxiden mit mittlerer Reaktivität, M 1 a, M 1 b, M 1 600°C und M 2 a existiert ein signifikanter Unterschied in der Abbindegeschwindigkeit. Es existiert in der chemischen und physikalischen Analyse von M 1 a kein Hinweis, warum dieses MgO besonders reaktiv sein sollte, dennoch zeigt es in der Anwendung die mit Abstand schnellste Abbindung. Daher wird in den folgenden Untersuchungen auf die Bestimmung der Reaktivität mittels Zitronensäuretitration verzichtet und stattdessen die Bestimmung der Abbindezeit mittels Vicat-Test bei einem fixen MgO-Gehalt verwendet. So wird zumindest ein relativer Reaktivitätskennwert ermöglicht.

Tabelle 63 bis 68 zeigen die vollständigen Messergebnisse der Binderleime und Betone.

Tabelle 63: Messergebnisse der Binderleime und Betone, die das Magnesiumoxid M 1 a enthalten

			<b>M 1 a</b>					
x = C(MgO)	/ %	0,000	0,025	0,075	0,25	0,375	0,50	0,75
Ausbreitmaß	/ %	n.d.	165	140	138	130	88	n.d.
KDF 110°C	/ MPa	n.d.	1,0	5,8	7,3	6,4	7,7	n.d.
Abbindezeit	/ h	n.d.	92	25	16	8	4	0,05
Rohdichte	/ g/cm <sup>3</sup>	n.d.	2,94	2,91	3,00	2,99	2,96	n.d.
Reindichte	/ g/cm <sup>3</sup>	3,960	3,960	3,960	3,959	3,958	3,958	3,957
Rohdichte	/ %TD	n.d.	74,2	73,5	75,8	75,5	74,8	n.d.
TGA 25°C-190°C	/ %	0,187	0,224	0,175	0,338	0,490	0,525	n.d.
TGA 190°C - 550°C	/ %	0,182	0,379	0,396	0,566	0,849	1,070	n.d.
TGA 25°C - 550°C	/ %	0,369	0,603	0,571	0,904	1,339	1,595	n.d.
TGA 25°C - 190°C : TGA 190°C - 550°C	/ %	0,507	0,371	0,306	0,374	0,366	0,329	n.d.



Tabelle 64: Messergebnisse der Binderleime und Betone, die die Magnesiumoxide M 1 b und M 1 600°C enthalten

		<b>M 1 b</b>			<b>M 1 600°C</b>	
x = C(MgO)	/ %	0,25	0,75		0,25	0,75
Ausbreitmaß	/ %	140	135		145	113
KDF 110°C	/ MPa	6,1	7,9		8,3	12,6
Abbindezeit	/ h	20	10		26	2
Rohdichte	/ g/cm <sup>3</sup>	3,02	3,01		3,03	3,00
Reindichte	/ g/cm <sup>3</sup>	3,959	3,957		3,959	3,957
Rohdichte	/ %TD	76	76,1		76,5	75,8
TGA 25°C-190°C	/ %	0,447	0,450		0,334	0,516
TGA 190°C - 550°C	/ %	0,676	1,142		0,590	1,123
TGA 25°C - 550°C	/ %	1,123	1,592		0,924	1,639
TGA 25°C - 190°C : TGA 190°C - 550°C	/ %	0,398	0,283		0,361	0,315

Tabelle 65: Messergebnisse der Binderleime und Betone, die das Magnesiumoxid M 2 a enthalten

		<b>M 2 a</b>				
x = C(MgO)	/ %	0,075	0,25	0,75	1,25	1,75
Ausbreitmaß	/ %	145	140	135	125	110
KDF 110°C	/ MPa	1,8	2,2	3,9	7,5	8,4
Abbindezeit	/ h	30	15	8	6	5
Rohdichte	/ g/cm <sup>3</sup>	3,01	2,88	2,97	2,95	2,96
Reindichte	/ g/cm <sup>3</sup>	3,960	3,959	3,957	3,954	3,952
Rohdichte	/ %TD	76,0	72,7	75,1	74,6	74,9
TGA 25°C-190°C	/ %	0,280	0,326	0,403	0,450	0,456
TGA 190°C - 550°C	/ %	0,368	0,522	0,657	1,500	1,984
TGA 25°C - 550°C	/ %	0,648	0,848	1,060	1,950	2,440
TGA 25°C - 190°C : TGA 190°C - 550°C	/ %	0,432	0,384	0,380	0,231	0,187

Tabelle 66: Messergebnisse der Binderleime und Betone, die das Magnesiumoxid M 2 b enthalten

		<b>M 2 b</b>				
x = C(MgO)	/ %	0,075	0,25	0,75	1,25	1,75
Ausbreitmaß	/ %	150	160	120	50	80
KDF 110°C	/ MPa	1,8	2,2	3,9	4,1	5,1
Abbindezeit	/ h	20	15	10	5	3
Rohdichte	/ g/cm <sup>3</sup>	2,98	2,97	2,96	2,91	2,89
Reindichte	/ g/cm <sup>3</sup>	3,960	3,959	3,957	3,954	3,952
Rohdichte	/ %TD	75,3	75,0	74,8	73,6	73,1
TGA 25°C-190°C	/ %	0,319	0,408	0,482	0,729	0,776
TGA 190°C - 550°C	/ %	0,411	0,610	1,054	1,854	2,337
TGA 25°C - 550°C	/ %	0,730	1,018	1,536	2,583	3,113
TGA 25°C - 190°C : TGA 190°C - 550°C	/ %	0,437	0,401	0,314	0,282	0,249

Tabelle 67: Messergebnisse der Binderleime und Betone, die das Magnesiumoxid M 3 enthalten

		<b>M 3</b>					
x = C(MgO)	/ %	0,075	0,25	0,75	1,25	2,50	6,25
Ausbreitmaß	/ %	130	155	145	115	120	110
KDF 110°C	/ MPa	2,7	3,1	3,3	1,9	4,3	8,6
Abbindezeit	/ h	52	47	32	16	12	1
Rohdichte	/ g/cm <sup>3</sup>	2,92	3,00	2,94	2,94	2,94	2,96
Reindichte	/ g/cm <sup>3</sup>	3,960	3,959	3,957	3,954	3,949	3,932
Rohdichte	/ %TD	73,7	75,8	74,3	74,3	74,5	75,3
TGA 25°C-190°C	/ %	0,189	0,203	0,261	0,294	0,429	0,395
TGA 190°C - 550°C	/ %	0,298	0,321	0,550	0,399	0,857	1,659
TGA 25°C - 550°C	/ %	0,487	0,524	0,811	0,693	1,286	2,054
TGA 25°C - 190°C : TGA 190°C - 550°C	/ %	0,388	0,387	0,322	0,424	0,334	0,192

Tabelle 68: Messergebnisse der Binderleime und Betone, die das Magnesiumoxid M 3 g enthalten

		<b>M 3 g</b>			
x = C(MgO)	/ %	0,075	0,25	0,75	1,25
Ausbreitmaß	/ %	140	140	120	130
KDF 110°C	/ MPa	1,8	2,2	2,9	3,9
Abbindezeit	/ h	33	20	6	1,7
Rohdichte	/ g/cm <sup>3</sup>	3,22	3,25	2,94	2,87
Reindichte	/ g/cm <sup>3</sup>	3,960	3,959	3,957	3,954
Rohdichte	/ %TD	81,3	82,1	74,3	72,6
TGA 25°C-190°C	/ %	0,186	0,297	0,417	n.d.
TGA 190°C - 550°C	/ %	0,273	0,398	0,699	n.d.
TGA 25°C - 550°C	/ %	0,459	0,695	1,116	n.d.
TGA 25°C - 190°C : TGA 190°C - 550°C	/ %	0,405	0,427	0,374	n.d.

Die Diagramme 145 - 147 illustrieren den Verlauf der Abbindezeit der Binderleime in Abhängigkeit vom MgO-Gehalt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Abbindezeit mit steigendem MgO-Gehalt stetig abnimmt. Der Verlauf der Kurve ähnelt dem einer Exponentialfunktion. Der offensichtlichste Unterschied zwischen den Kurven ist die horizontale Streckung der Kurve, die umso stärker ist, je unreaktiver das verwendete MgO ist. Im Bereich niedriger MgO-Gehalte und langer Abbindezeiten werden Trocknungseffekte für das Ergebnis des Vicat-Testes relevant, weshalb diese Bereiche der Kurven hier nicht eingehender diskutiert werden. Als Punkt optimaler Verarbeitbarkeit des Betons wird für diese Auswertung eine Abbindezeit von 5 h definiert. Der für jedes Magnesiumoxid charakteristische MgO-Gehalt zur Einstellung dieser Abbindezeit wurde mittels linearer Interpolation ermittelt (siehe Tabelle 69).

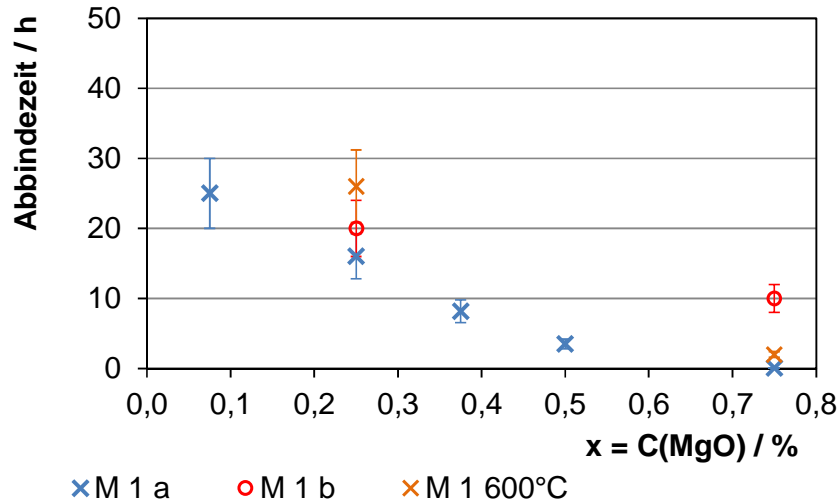


Diagramm 145: Abbindezeit der Binderleime, die die verschiedenen Derivate von M 1 enthalten über dem MgO-Gehalt der Frischbetone

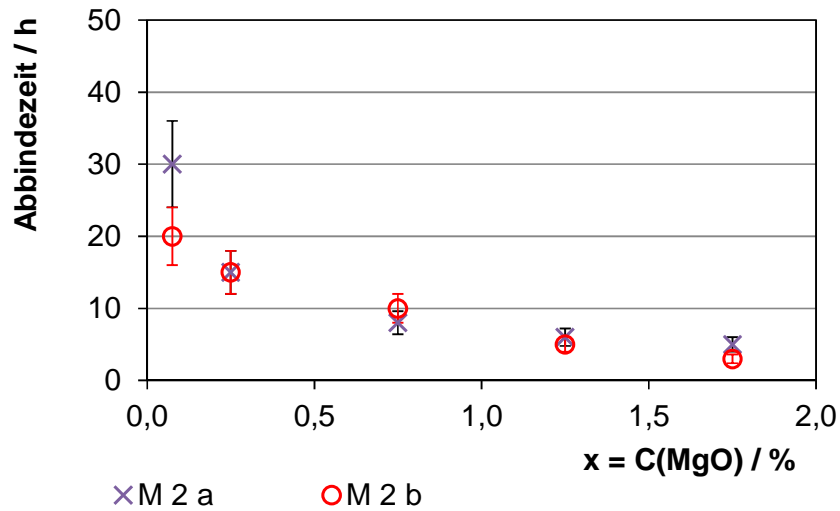


Diagramm 146: Abbindezeit der Binderleime, die die verschiedenen Derivate von M 2 enthalten über dem MgO-Gehalt der Frischbetone

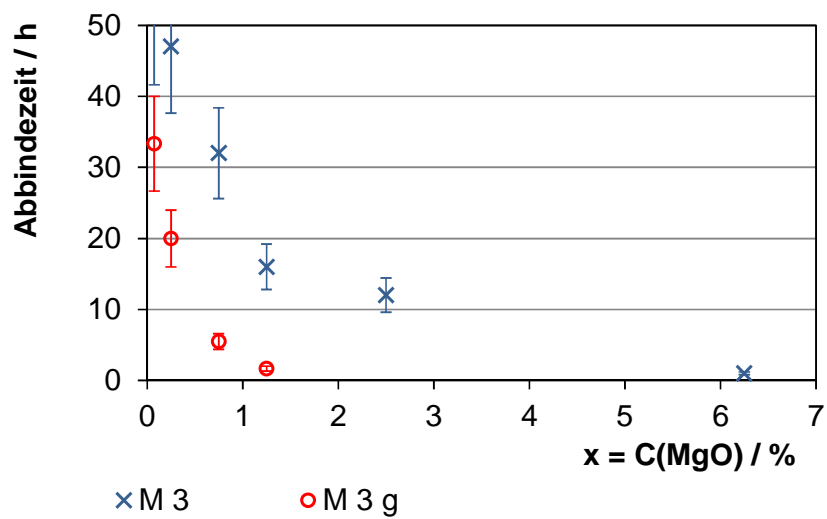


Diagramm 147: Abbindezeit der Binderleime, die die verschiedenen Derivate von M 3 enthalten über dem MgO-Gehalt der Frischbetone

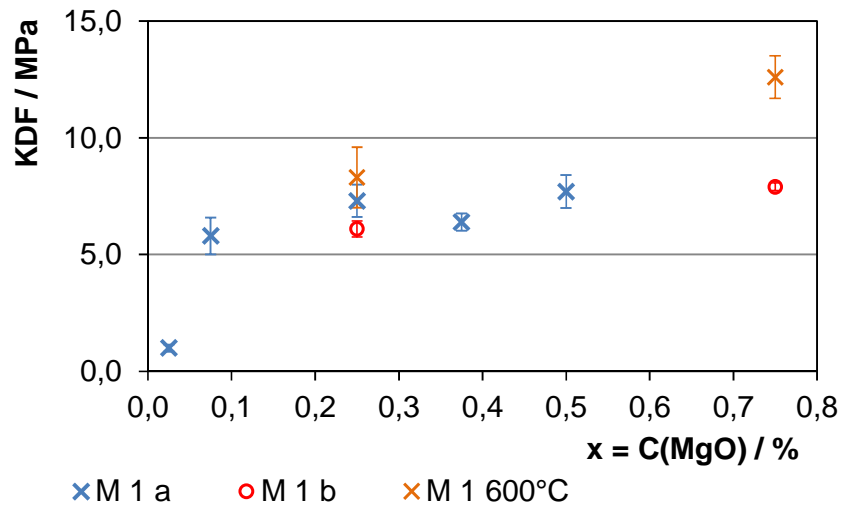


Diagramm 148: Kaltdruckfestigkeit der Betone, die die verschiedenen Derivate von M 1 enthalten über ihrem MgO-Gehalt

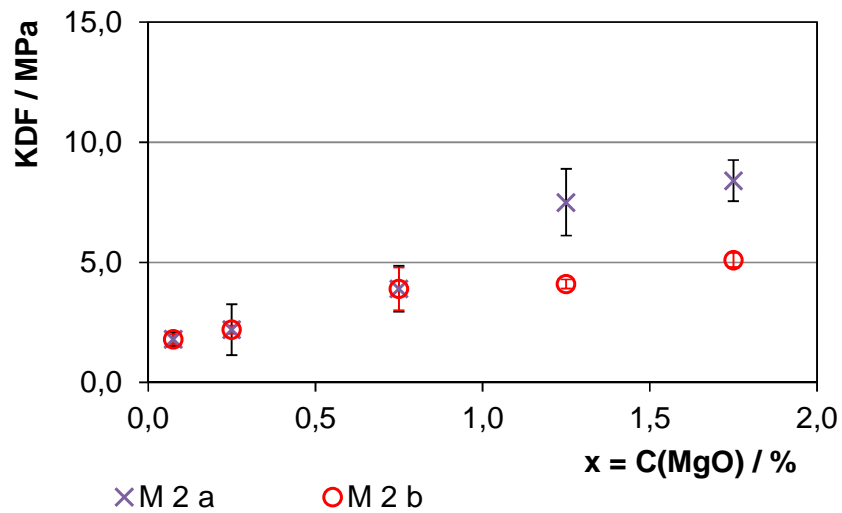


Diagramm 149: Kaltdruckfestigkeit der Betone, die die verschiedenen Derivate von M 2 enthalten über ihrem MgO-Gehalt

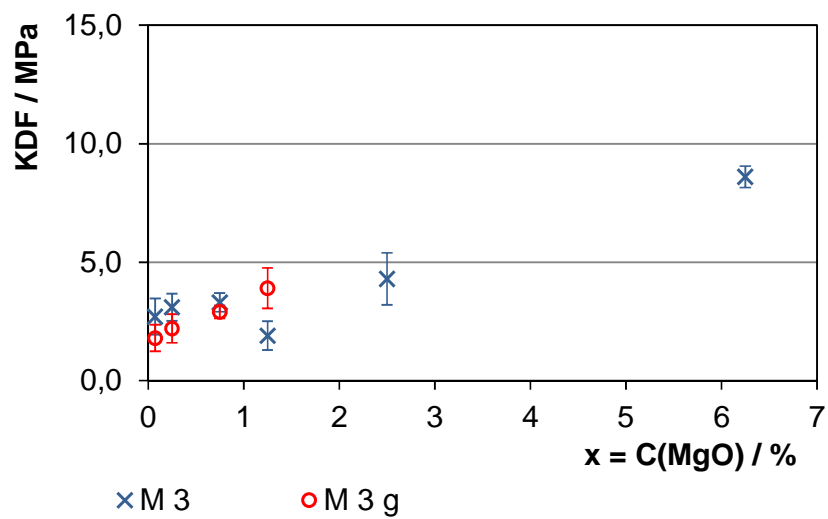


Diagramm 150: Kaltdruckfestigkeit der Betone, die die verschiedenen Derivate von M 3 enthalten über ihrem MgO-Gehalt

Tabelle 69: Optimaler MgO-Gehalt und damit erreichbare Festigkeit in Abhängigkeit des verwendeten Magnesiumoxides

<b><u>Eingesetztes Magnesiumoxid</u></b>	<b><u>KDF [5 h]</u></b> / MPa	<b><u>C (MgO) [5 h]</u></b> / %
M 1 a	7	1,8
M 1 b	8,5	> 4
M 1 600 °C	10	2,5
M 2 a	8,4	7
M 2 b	4,1	5
M 3	6	15
M 3 g	3	0,3

Die Festigkeit der abgebundenen Betone zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom MgO-Gehalt. Mit steigendem MgO-Gehalt steigt auch die Festigkeit der Massen an. Begrenzt werden alle Kurven nach oben dadurch, dass bei Überschreitung eines kritischen MgO-Gehaltes die Verarbeitbarkeit der Masse nicht mehr gegeben ist, und somit ein Beton mit höherem MgO-Gehalt nicht mehr zu Prüfkörpern verarbeitet werden kann. Während die Festigkeit über dem MgO-Gehalt bei M 2 a, M 3 und M 3 g annähernd linear mit konstanter Steigung verläuft, fällt die Steigung der Kurve bei M 1 und M 2 b im oberen Teil erkennbar ab. Ohne den Grund für diese unterschiedlichen Kurvenverläufe zu kennen, kann bereits jetzt festgestellt werden, dass der flache Kurvenverlauf von M 1 a und M 1 b im hohen Festigkeitsbereich Vorteile in der praktischen Handhabung eines Betons verspricht. So können zum Beispiel die produktionsbedingten Reaktivitätsschwankungen des MgO durch Anpassung des MgO-Gehaltes ausgeglichen werden um eine konstante Abbindezeit einzustellen, ohne die Festigkeit der Masse stark zu beeinträchtigen.

Für den praktischen Einsatz des Bindersystems ist festzuhalten, dass die Abbindezeit mit steigendem MgO-Gehalt sinkt, die Festigkeit aber steigt. Aus dieser rein anwendungstechnischen Betrachtung heraus ergibt sich somit für jedes Magnesiumoxid ein charakteristischer MgO-Gehalt, bei dem der Beton die optimale, und nicht zu unterschreitende Abbindezeit von 5 Stunden aufweist. Die Festigkeit ist dann die mit diesem Magnesiumoxid maximal erreichbare.

Tabelle 69 illustriert, dass die bei optimaler Verarbeitbarkeit erreichbare Festigkeit durch eine Nachkalzination erhöht und durch eine Nachmahlung gesenkt wird.

Die Diagramme 151 und 152 zeigen, dass die Festigkeitsmaximierung in dieser Versuchsreihe darin resultiert, dass zum ersten Mal Hydratationsprodukte mittels XRD-Analyse nachweisbar werden.

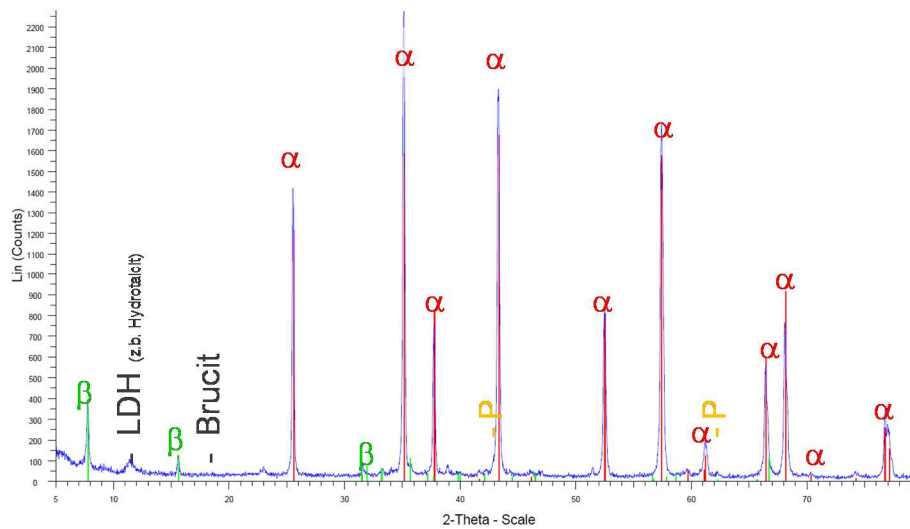


Diagramm 151: XRD-Diagramm des Binderleimes mit 2 % M 1 a ( $x = 0,5$ )

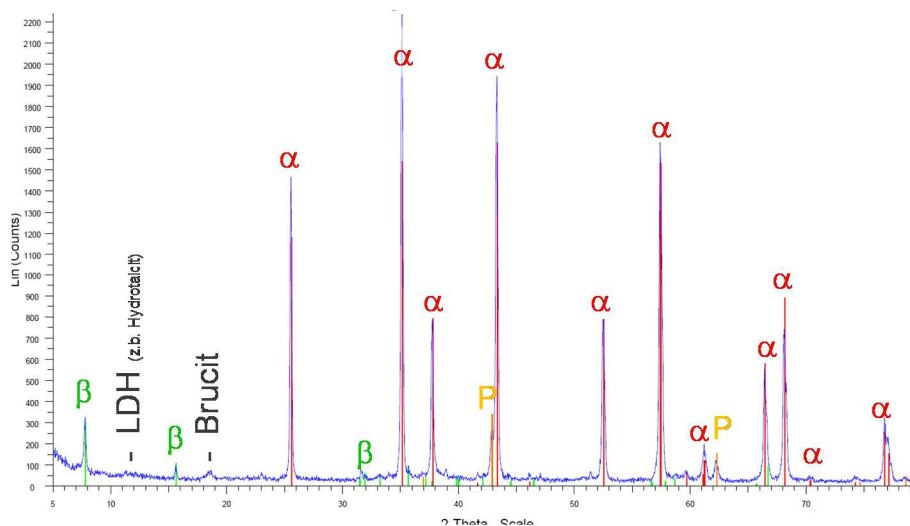


Diagramm 152: XRD-Diagramm des Binderleimes mit 7 % M 2 a ( $x = 1,75$ )

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Periklas

Überraschenderweise ist es nicht bei allen Magnesiumoxiden das gleiche Hydratationsprodukt, welches sich nachweisen lässt. Während alle drei Derivate von M 1 und die ungemahlene Variante von M 3 im abgebundenen Binderleim einen schwachen Peak bei  $2\Theta = 11,66^\circ$  zeigen, und somit Hydrotalcit oder ein hydrotalcitartiges LDH bilden, ist bei M 2 a eindeutig Brucit ( $2\Theta = 18,57^\circ$ ) nachweisbar. Bei den Binderleimen, die M 2 b oder M 3 enthalten, bleiben die mutmaßlichen Hydratationsprodukte unterhalb der Nachweisgrenze der XRD-Analyse.

Ebenso wie die Röntgendiffraktogramme sind auch die TGA-Kurven der abgebundenen Binderleime nicht einheitlich in ihrem Erscheinungsbild.

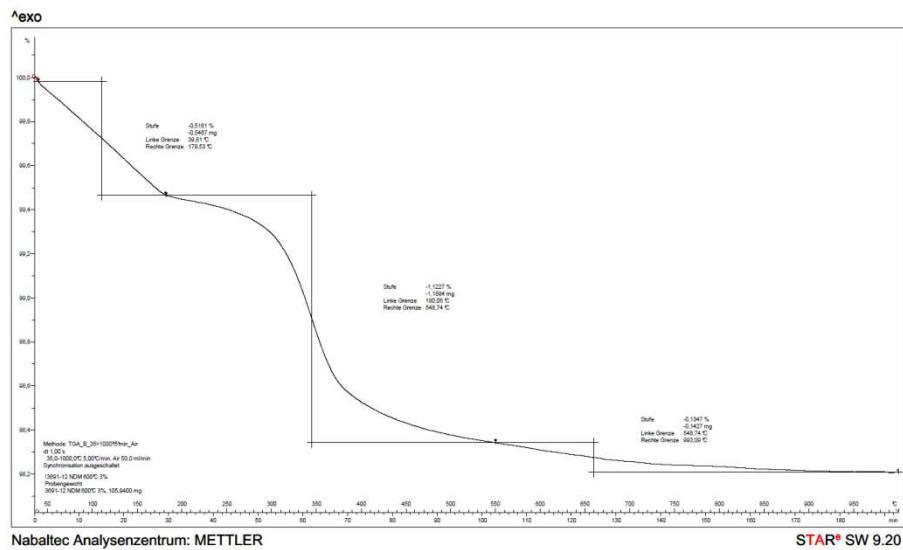


Diagramm 153: TGA-Kurve des abgebundenen Binderleimes 3 % M 1 600°C (x = 0,75)

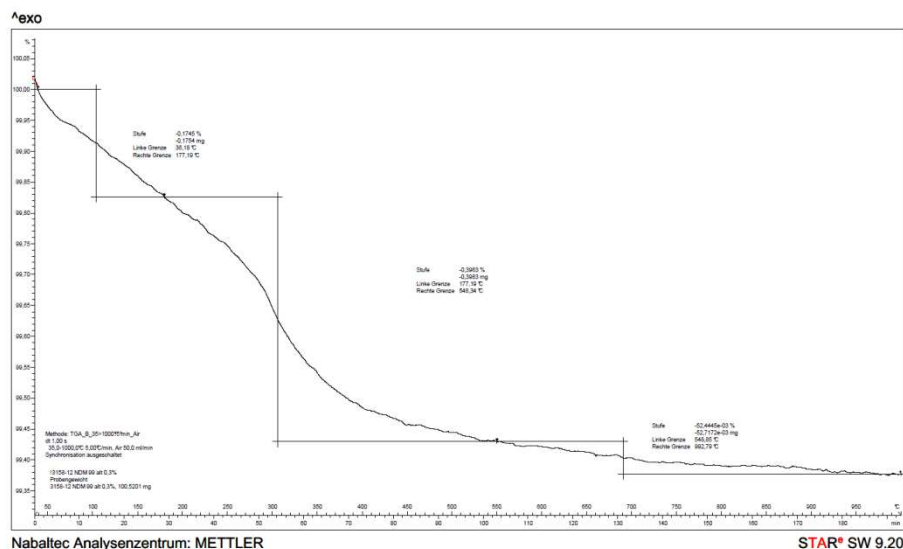


Diagramm 154: TGA-Kurve des abgebundenen Binderleimes 0,3 % M 1 a (x = 0,075)

Diagramm 153 zeigt die TGA-Kurve des Binderleimes, der im Frischbeton zu der höchsten Festigkeit führte. Darin ist deutlich zu erkennen, dass eine zweistufige, thermische Zersetzung vorliegt, so wie sie für Hydrotalcit und LDHs mit ähnlicher Struktur berichtet wird (vgl. Kapitel 3.1.4. f.). Bemerkenswert ist allerdings, dass unterhalb von 190°C keine konkrete Zersetzungsstufe zu erkennen ist, sondern ein kontinuierlicher, linearer Masseverlust, beginnend bereits bei Raumtemperatur. Erst die zweite Zersetzungsstufe, die ihr Maximum bei ca. 350°C hat, und sowohl LDH, als auch Brucit zugeordnet werden kann, ist deutlich zu erkennen. Binderleime, die zu geringeren Festigkeiten führten, zeigen ein ähnliches Bild, wie

die Binderleime, die in Kapitel 4.1.1. untersucht wurden, nämlich einen annähernd kontinuierlichen Masseverlust bis ca. 400°C. Diagramm 154 illustriert dies als Beispiel. Ein Binderleim, in dem per XRD Brucit nachgewiesen wurde, zeigt auch eine zweistufige thermische Zersetzung, siehe Diagramm 155. Es ist ebenfalls ein Masseverlust unterhalb von 190°C zu erkennen, was dafür spricht, dass auch dieser Binderleim geringe Mengen LDH enthält. Da aber Brucit als dominierendes Hydratationsprodukt angefallen ist, ist die Zersetzungsstufe mit dem Maximum bei ca. 350°C hat, im Verhältnis deutlich stärker ausgeprägt (siehe Diagramm 155).

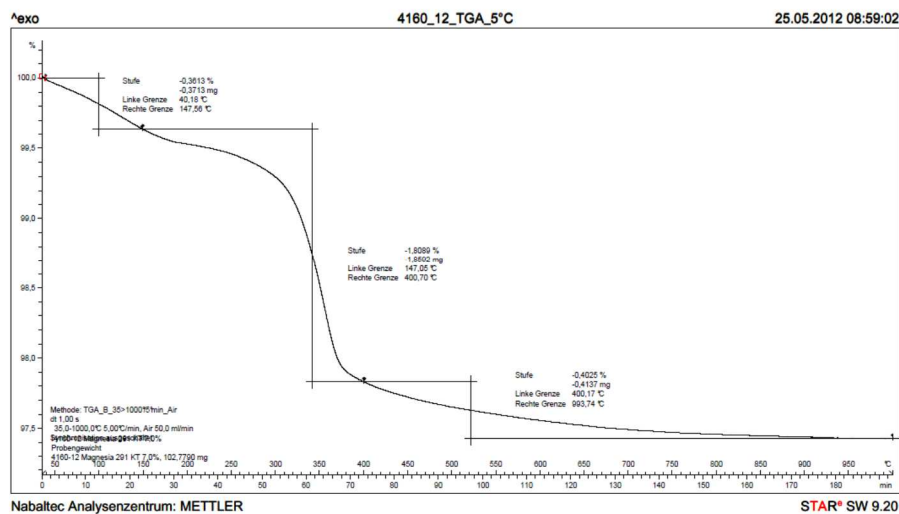


Diagramm 155: TGA-Kurve des abgebundenen Binderleimes 7 % M 2 a (x = 1,75)

Betrachtet man die Kurve für ein einziges Magnesiumoxid, so stellt man fest, dass es einen logischen Zusammenhang zwischen dem Hydratgehalt und der Festigkeit gibt, denn beide steigen mit zunehmendem MgO-Gehalt an. Betrachtet man aber denselben Zusammenhang bei mehreren Magnesiumoxiden, ist zu erkennen, dass der Masseverlust sehr unterschiedlich ansteigt. Aus den Diagrammen 154 und 155 ist zu entnehmen, dass unter Verwendung von M 1 a eine Festigkeit von 7 MPa bereits bei einem Masseverlust (25°C - 550°C) von ca. 0,9 % überschritten wird, unter Verwendung von M 2 a hingegen wird dieselbe Festigkeit erst bei einem Masseverlust von ca. 2 % überschritten. Dies ist ein Hinweis darauf, dass der bei M 2 a entstandene Brucit einen geringeren Festigkeitsbeitrag leistet, als das bei Verwendung von M 1 a entstehende LDH. M 2 b (Diagramm 158 und 159) demonstriert einen zusätzlichen, beachtenswerten Einfluss des Magnesiumoxides: Die Fließfähigkeit nimmt mit steigendem MgO-Gehalt stetig ab. Luftblasen können aus der hochviskosen Masse nicht mehr entweichen, und die Rohdichte fällt ebenfalls signifikant ab. Die erhöhte Porosität resultiert darin, dass M 2 b trotz der höchsten Hydratausbeute nur verhältnismäßig geringe Festigkeiten liefert. Umgekehrt resultiert M 3 bis zu höchsten MgO-Gehalten in konstant gutem



Fließverhalten und hohen Rohdichten. Der Grund für diese unterschiedlichen Verhaltensweisen der beiden Magnesiumoxide M 2 b und M 3 liegt in ihrer Kornmorphologie und der spezifischen Oberfläche. Während M 3 aus massiven, annähernd dichten Einzelkörnern besteht, liegen in M 2 b poröse Sekundärkörner mit hoher, innerer Oberfläche vor, die den Wasserbedarf des Betons erhöhen. Wird, wie hier geschehen, die Wassermenge nicht erhöht, steigt die Konsistenz der Masse an. Die REM-Aufnahmen (Abbildung 50 - 53) legen nahe, dass alle drei Varianten von M 1 und M 2 a diesen Viskositätsanstieg ebenfalls verursachen sollten. Die spezifischen Oberflächen dieser Magnesiumoxide sind aber deutlich niedriger, als die von M 2 b. Eine leichte Reduzierung der Fließfähigkeit ist zwar zu erkennen, die Rohdichte bleibt aber auf hohem Niveau.

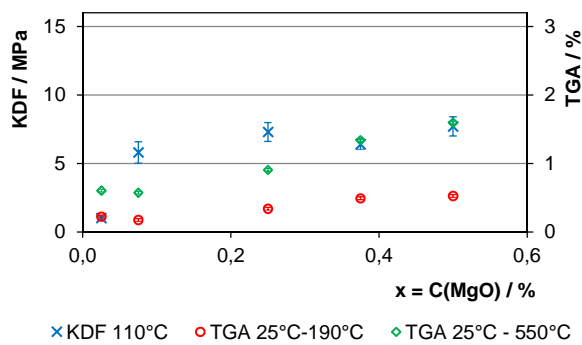


Diagramm 156: KDF von Betonen und TGA von abgebundenen Binderleimen mit M 1 a in Abhängigkeit ihres MgO-Gehaltes

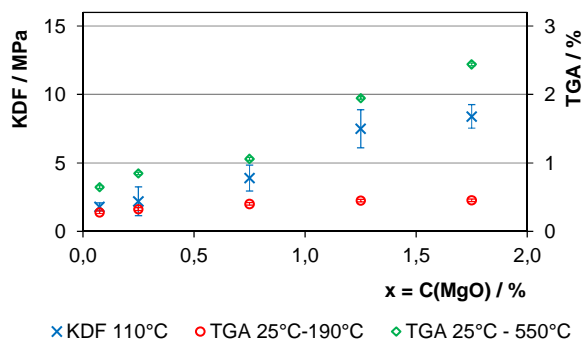


Diagramm 158: KDF von Betonen und TGA von abgebundenen Binderleimen mit M 2 a in Abhängigkeit ihres MgO-Gehaltes

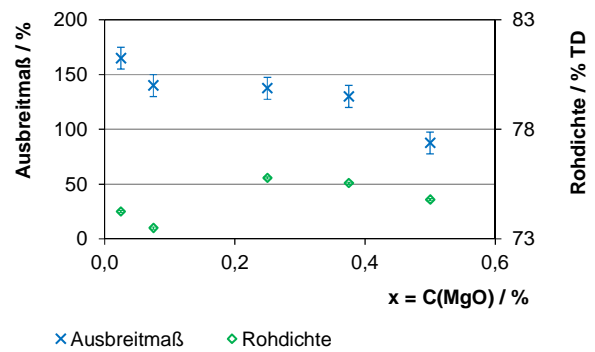


Diagramm 157: Ausbreitmaß und Rohdichte mit M 1 a in Abhängigkeit ihres MgO-Gehaltes

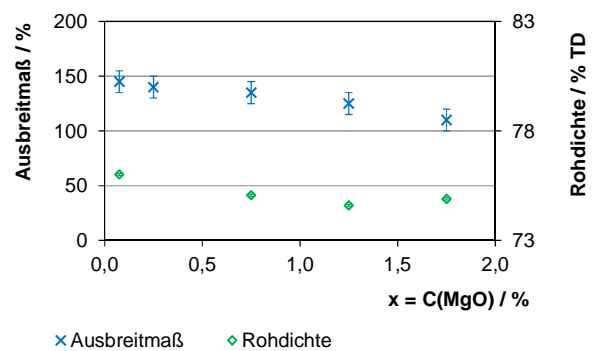


Diagramm 159: Ausbreitmaß und Rohdichte mit M 2 a in Abhängigkeit ihres MgO-Gehaltes

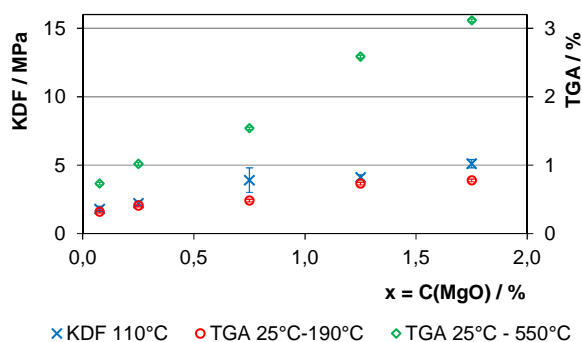


Diagramm 160: KDF von Betonen und TGA von abgebundenen Binderleimen mit M 2 b in Abhängigkeit ihres MgO-Gehaltes

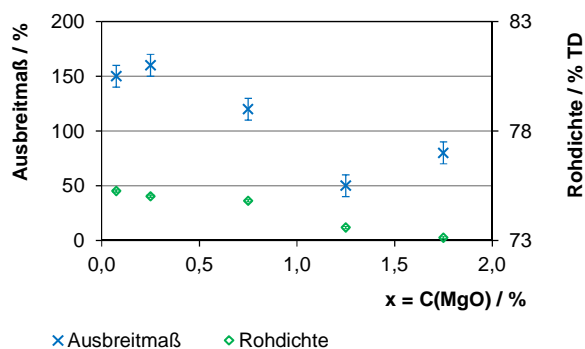


Diagramm 161: Ausbreitmaß und Rohdichte mit M 2 b in Abhängigkeit ihres MgO-Gehaltes

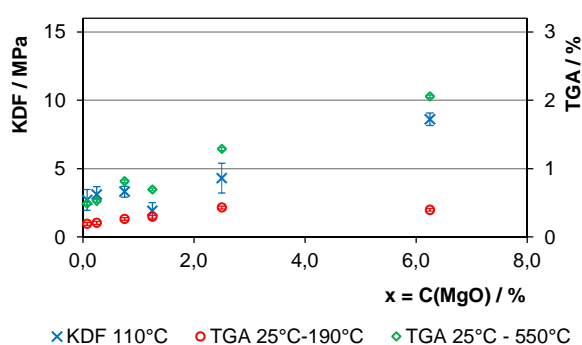


Diagramm 162: KDF von Betonen und TGA von abgebundenen Binderleimen mit M 3 in Abhängigkeit ihres MgO-Gehaltes

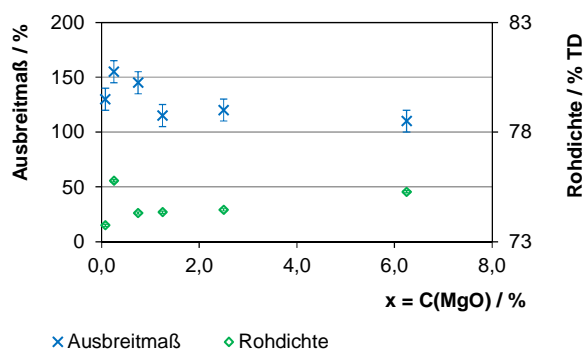


Diagramm 163: Ausbreitmaß und Rohdichte mit M 3 in Abhängigkeit ihres MgO-Gehaltes

M 2 a ist das einzige Magnesiumoxid, bei dem Brucit als Hydratationsprodukt nachgewiesen wurde. Es muss jedoch angemerkt werden, dass ausschließlich die Binderleime mit dem jeweils höchsten MgO-Gehalt einer Hydratphasenanalyse unterworfen wurden. Um den Grund für die Brucitbildung zu suchen, wurden auch die Binderleime, die mit geringeren Anteilen M 2 a hergestellt wurden, mittels XRD untersucht. Das Resultat dieser Untersuchung ist in Diagramm 164 zu erkennen: Ein signifikanter Anteil Brucit entsteht nur bei dem Binderleim mit dem höchsten MgO-Gehalt. In den beiden Binderleimen mit dem zweit-, bzw. dritthöchsten MgO-Gehalt ist hingegen dasselbe hydrotalcitartige LDH entstanden, wie bei den anderen Magnesiumoxiden. Der Peak bei  $2\Theta = 11,66^\circ$  (Hydrotalcit) ist bei dem Binderleim mit dem höchsten MgO-Gehalt sogar schwächer ausgeprägt, als bei dem Binderleim mit dem zweithöchsten MgO-Gehalt. Offensichtlich existiert eine Konkurrenz der Hydratationsprodukte LDH und Brucit die durch den MgO-Gehalt des Bindersystems entschieden wird. Es kann angenommen werden, dass auch die anderen untersuchten Magnesiumoxide in den abgebundenen Binderleimen Brucit anstatt LDH bilden können, wenn der MgO-Anteil im Binder entsprechend erhöht wird. Binderleime und Betone mit

entsprechend hohen MgO-Gehalten wurden in dieser Untersuchungsreihe aber nicht hergestellt, weil die kritische Abbindezeit sonst unterschritten würde.

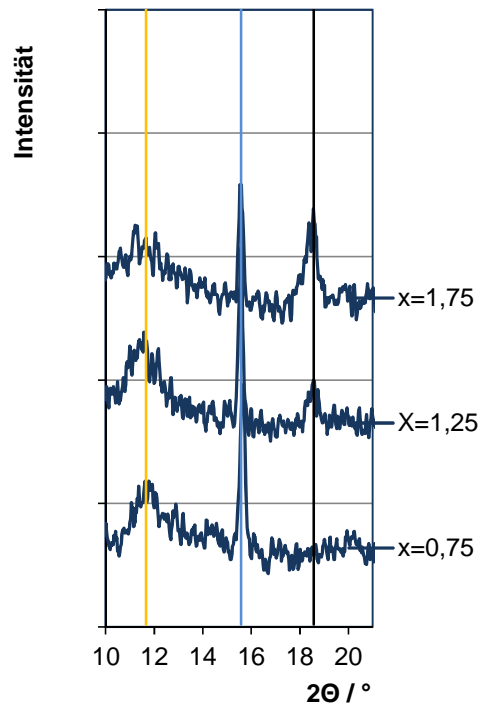


Diagramm 164: Röntgendiffraktogramme der abgebundenen Binderleime mit M 2 a im Bereich  $10^\circ < 2\theta < 20^\circ$  in Abhängigkeit vom MgO-Gehalt

| Hydrotalcit ( $2\theta = 11,66^\circ$ )     
 | Brucit ( $2\theta = 18,57^\circ$ )     
 |  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $2\theta = 15,6^\circ$ )

### Zusammenfassung

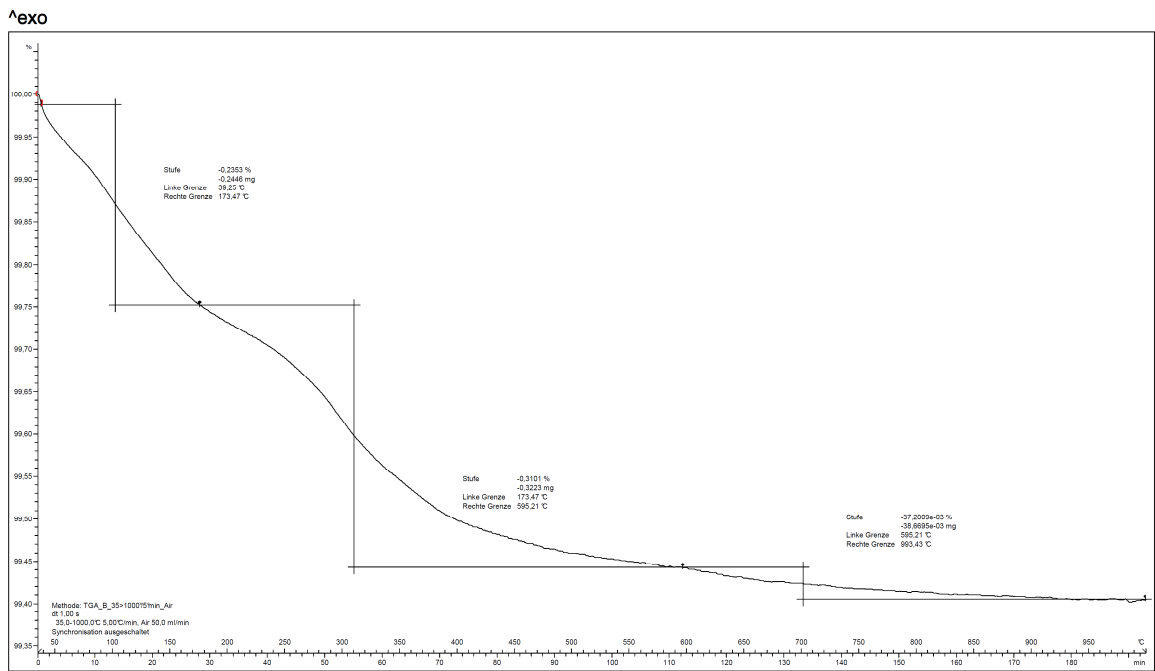
In der in diesem Kapitel beschriebenen Versuchsreihe wurde die Magnesiumoxidkomponente eines Testbetons in den Parametern Reaktivität und Konzentration variiert, wobei kommerziell verfügbare Magnesiumoxide verwendet wurden, die sich in mehr als einem Parameter unterscheiden. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Festigkeit proportional und die Abbindezeit umgekehrt proportional zum MgO-Gehalt des Betons verhält. Abhängig von Reaktivität, Kornmorphologie und OH-Ionenbelegung der Oberfläche des Magnesiumoxides ist aber die bei kürzester Abbindezeit erreichbare Festigkeit stark unterschiedlich. Ein Magnesiumoxid, welches nach dieser Betrachtung zu einer möglichst hohen Festigkeit führt,

hat tendenziell folgende Eigenschaften:

- Möglichst geringe Belegung der Oberfläche mit OH-Ionen
- Die Oberfläche wurde nicht durch Mahlung aktiviert
- Die spezifische Oberfläche ist möglichst niedrig

Wobei letztere nicht im Reaktionsmechanismus, sondern in der Verarbeitungskonsistenz des Betons begründet liegt. An Proben mit maximaler Festigkeit konnte entweder ein hydrotalcitartiges LDH oder Brucit als Hydratationsprodukt nachgewiesen werden, wobei das Magnesiumoxid, das bei höchster Konzentration Brucitbildung begünstigte, bei geringerer Konzentration ebenfalls zur LDH-Bildung führte. Das Vorhandensein von LDH in den abgebundenen Binderleimen beweist, dass die verwendeten  $\alpha$ -Aluminiumoxide unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen in begrenztem Umfang an einer Hydratationsreaktion teilnehmen können. Ein kritisches Verhältnis von Magnesiumoxid zu Aluminiumoxid darf nicht überschritten werden, um LDH zu erzeugen, bzw. muss überschritten werden um Brucit zu begünstigen.

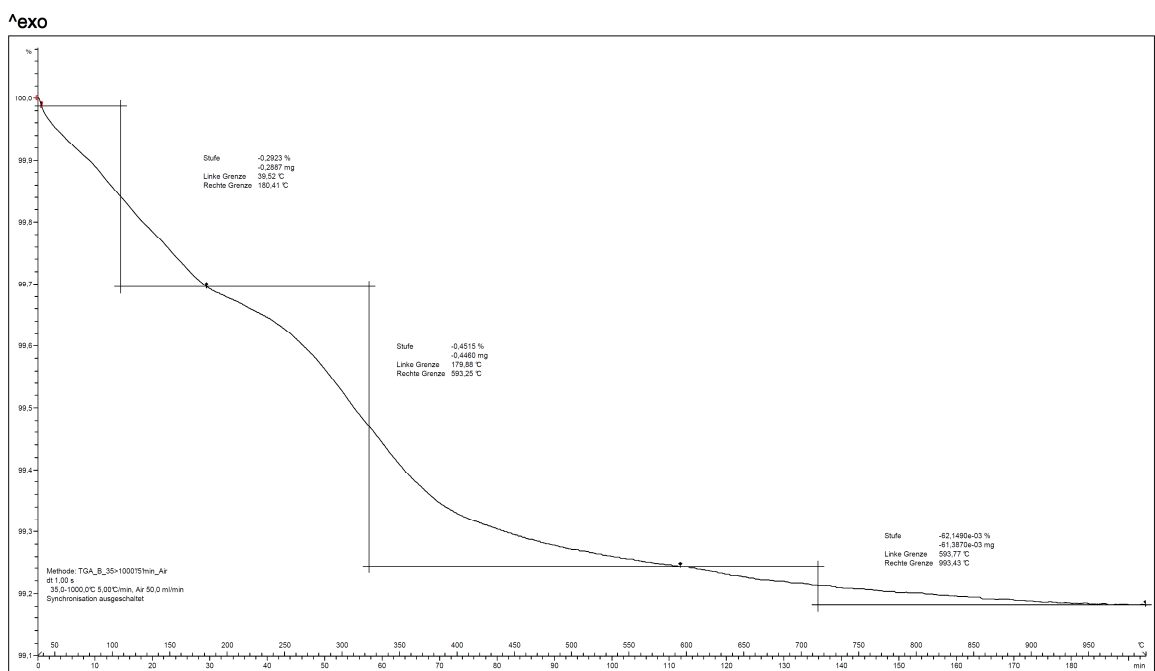
## 6.5. Anhang zu Kapitel 4.1.3.



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

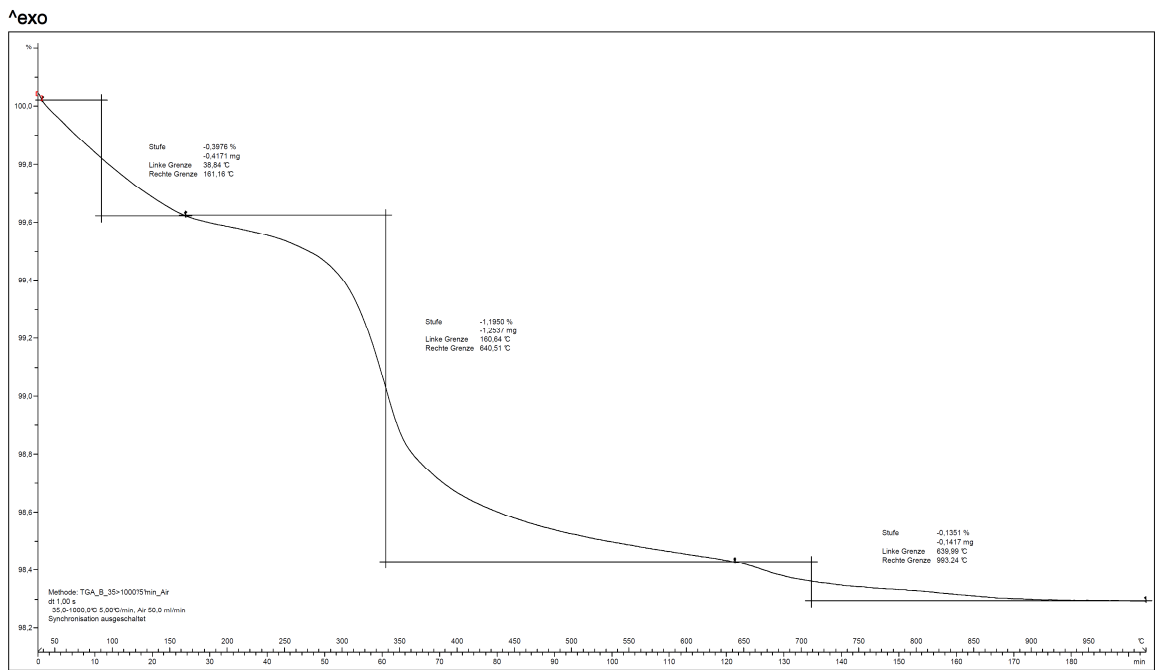
Diagramm 165: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,075 % und einem TNC-Gehalt (y) von 0,0075 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

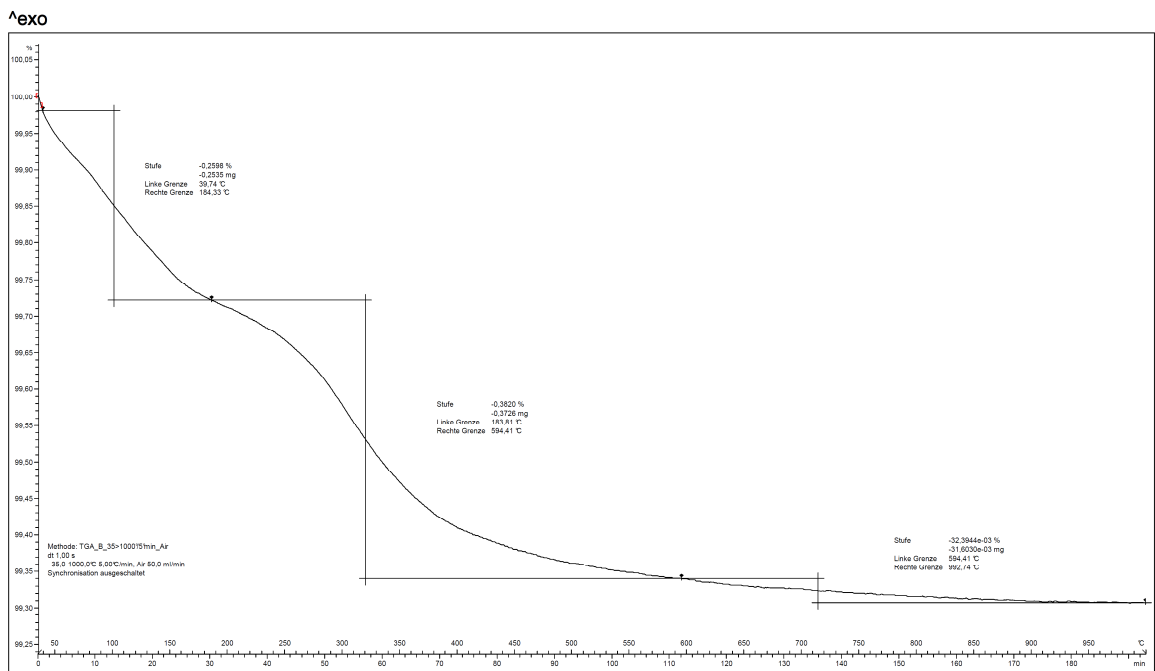
Diagramm 166: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,25 % und einem TNC-Gehalt (y) von 0,0075 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 167: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,75 % und einem TNC-Gehalt (y) von 0,0075 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 168: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,075 % und einem TNC-Gehalt (y) von 0,025 %

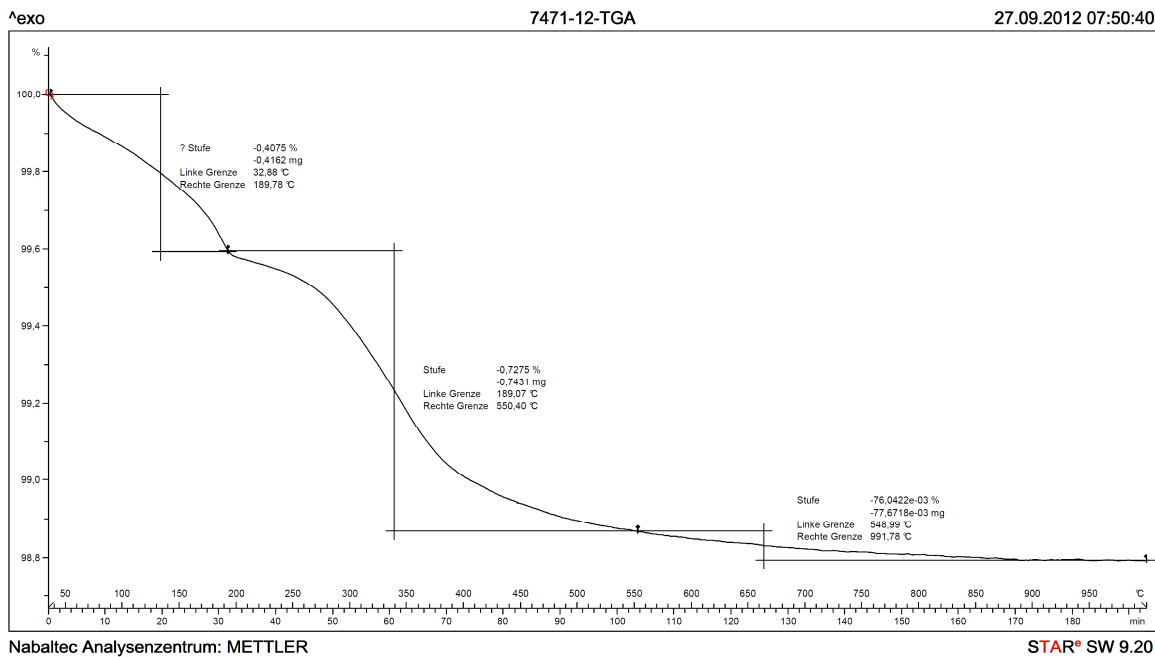


Diagramm 169: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,25 % und einem TNC-Gehalt (y) von 0,025 %

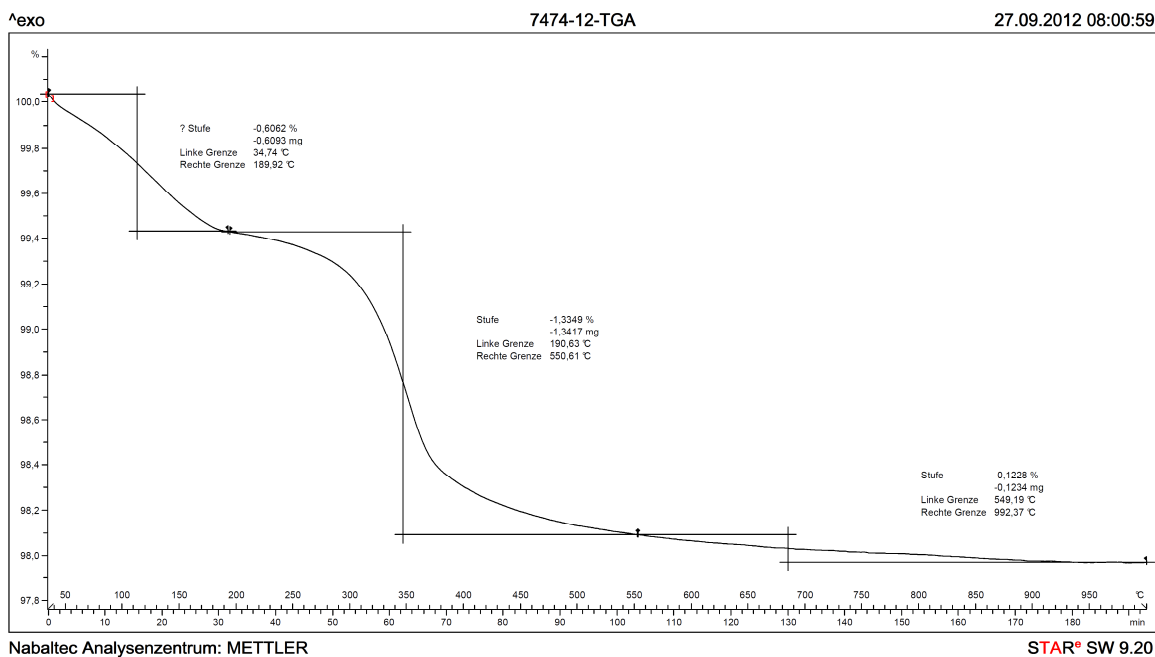
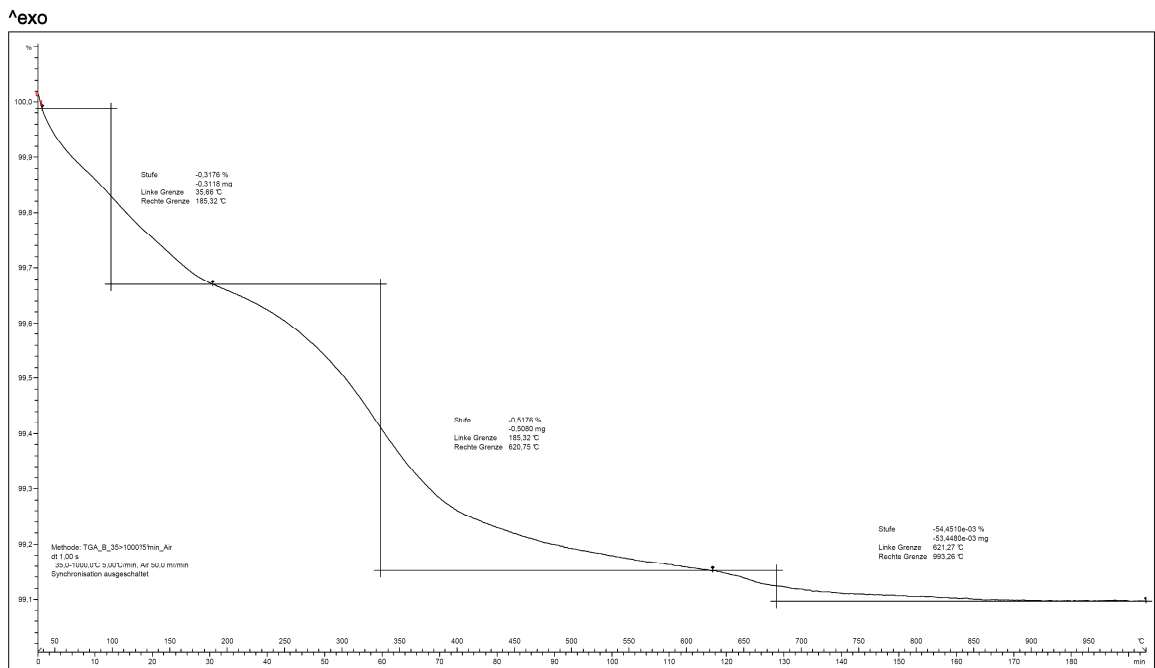


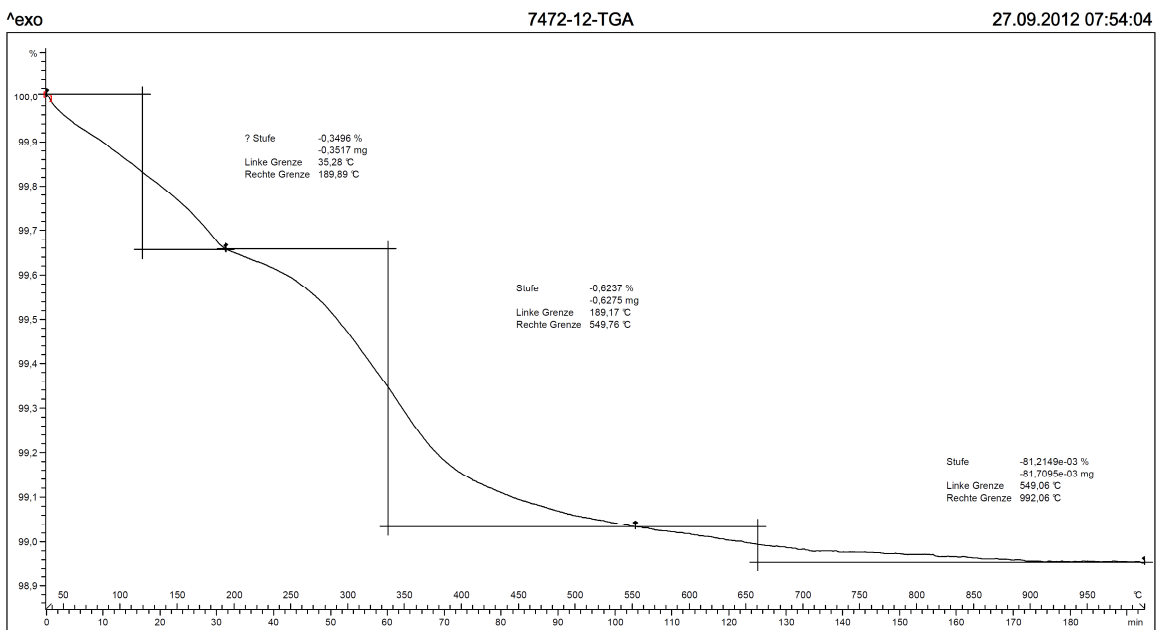
Diagramm 170: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,75 % und einem TNC-Gehalt (y) von 0,025 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 171: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,075 % und einem TNC-Gehalt (y) von 0,075 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 172: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,25 % und einem TNC-Gehalt (y) von 0,075 %



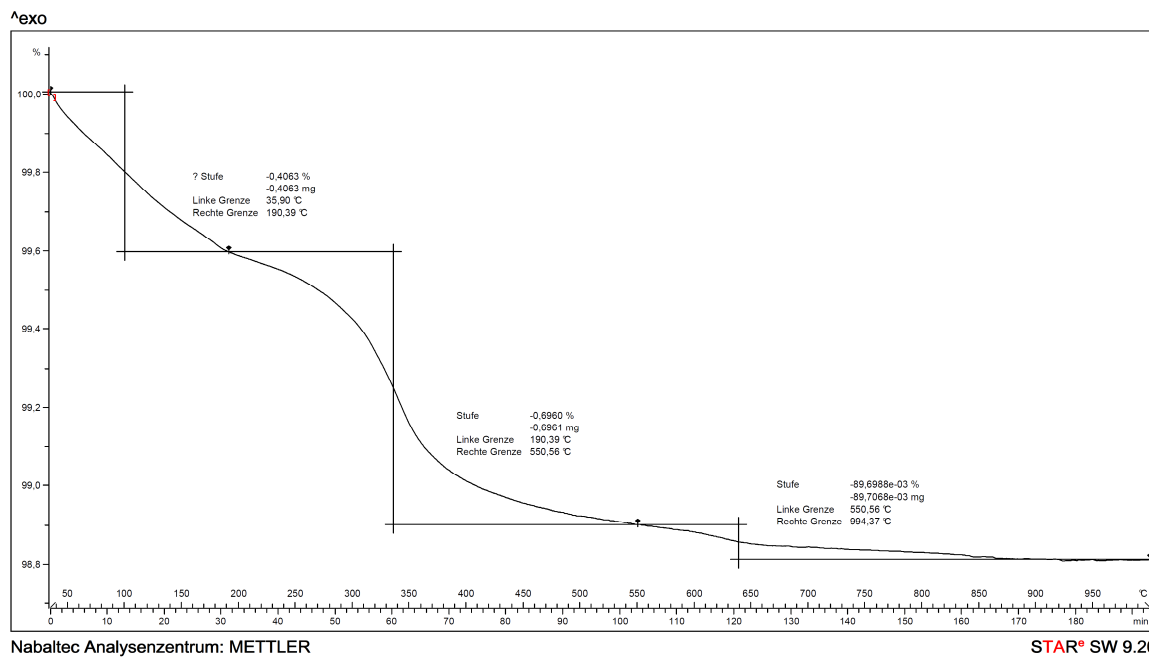


Diagramm 173: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,5 % und einem TNC-Gehalt (y) von 0,075 %

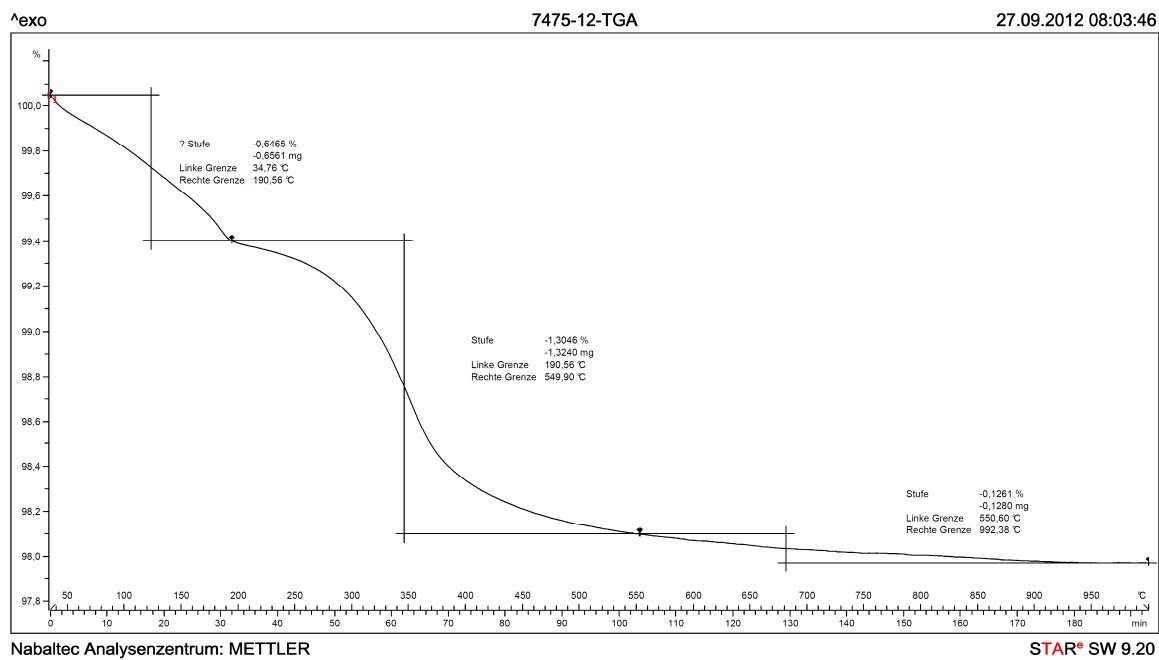
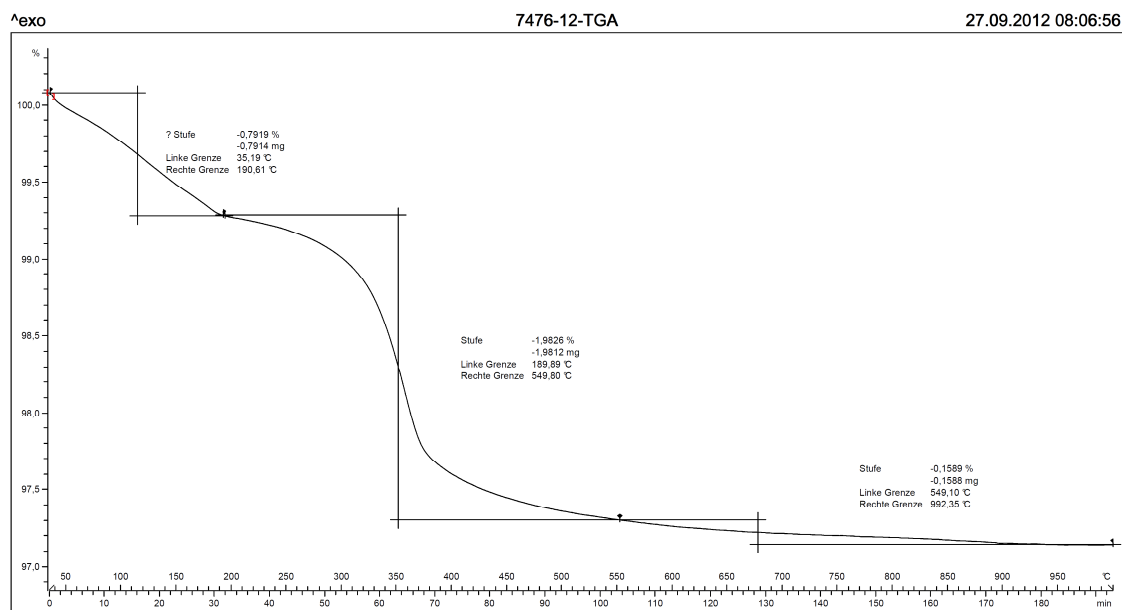


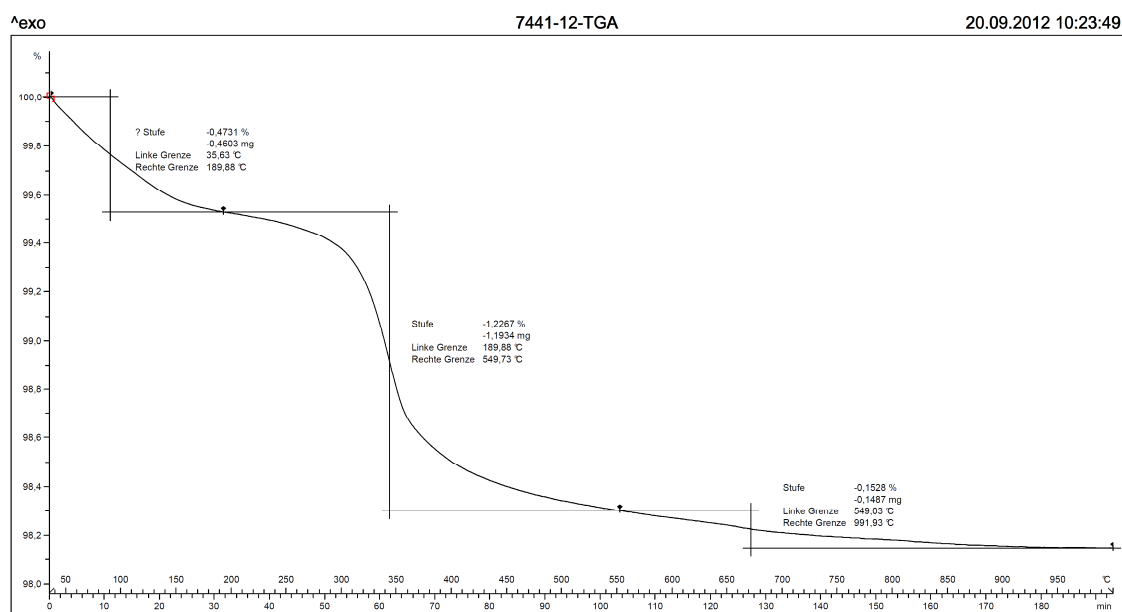
Diagramm 174: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,75 % und einem TNC-Gehalt (y) von 0,075 %



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 175: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,075 % und einem TNC-Gehalt (y) von 1,25 %



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 176: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,75 % und einem TNC-Gehalt (y) von 0,1 %

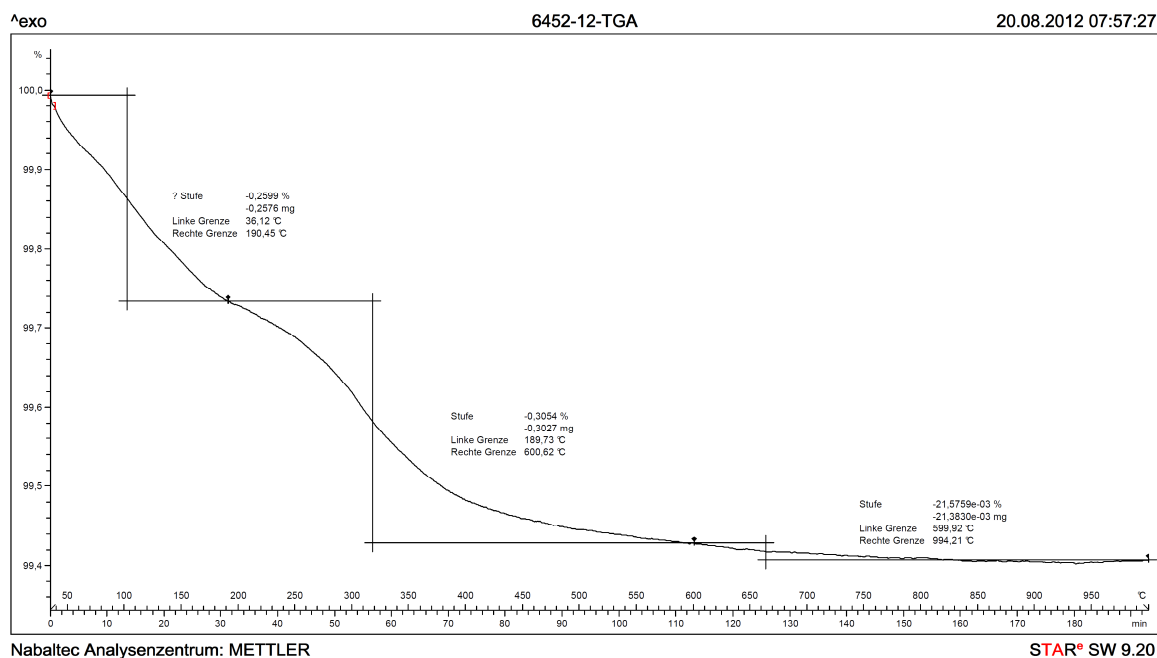


Diagramm 177: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,075 % und einem CA-Gehalt (y) von 0,00775 %

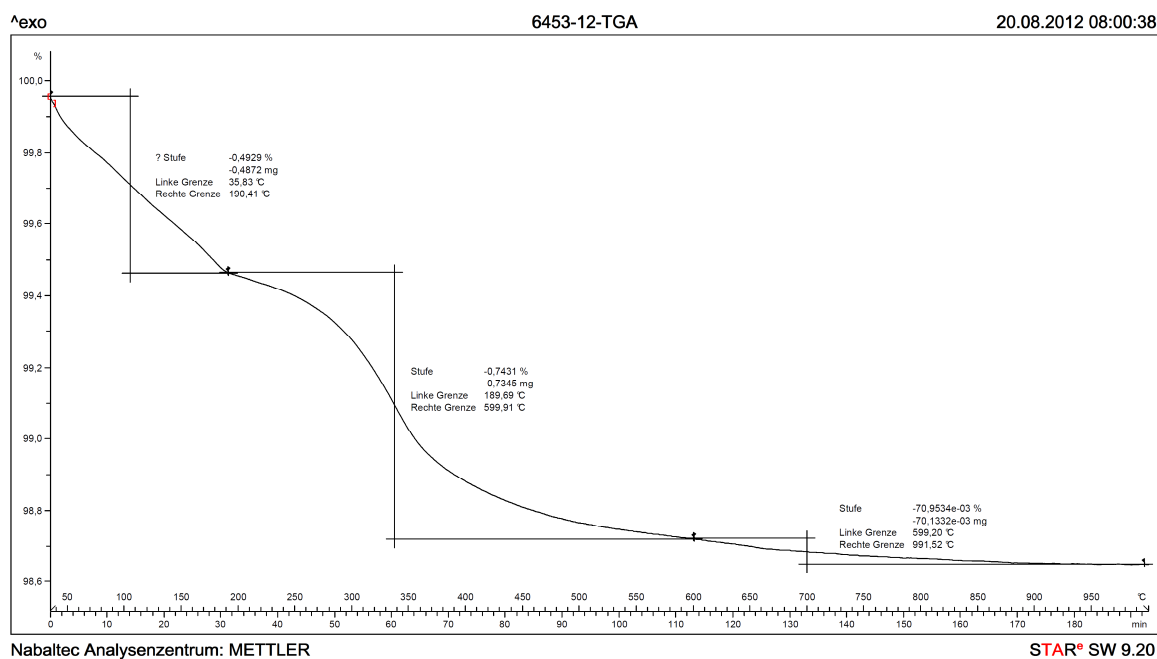
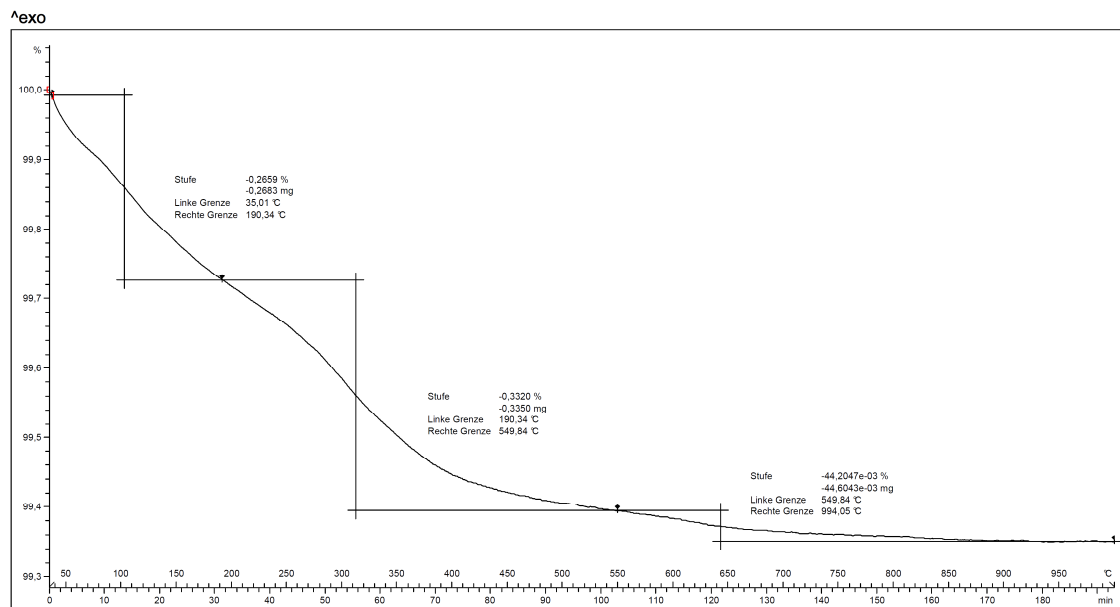


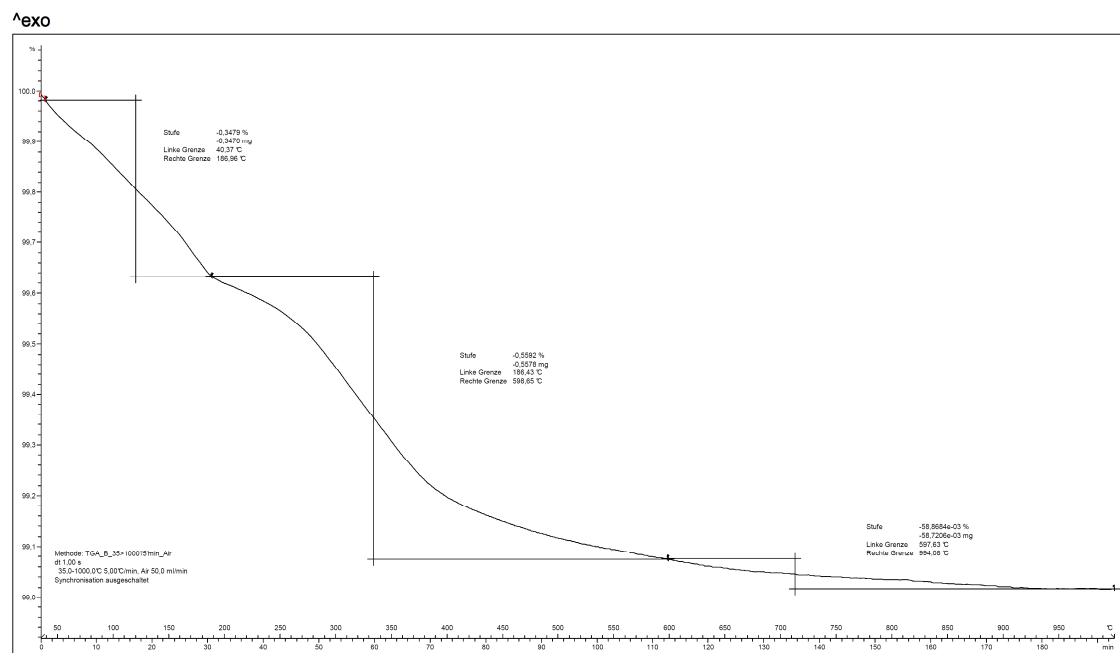
Diagramm 178: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,25 % und einem CA-Gehalt (y) von 0,00775 %



Nabaltac Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

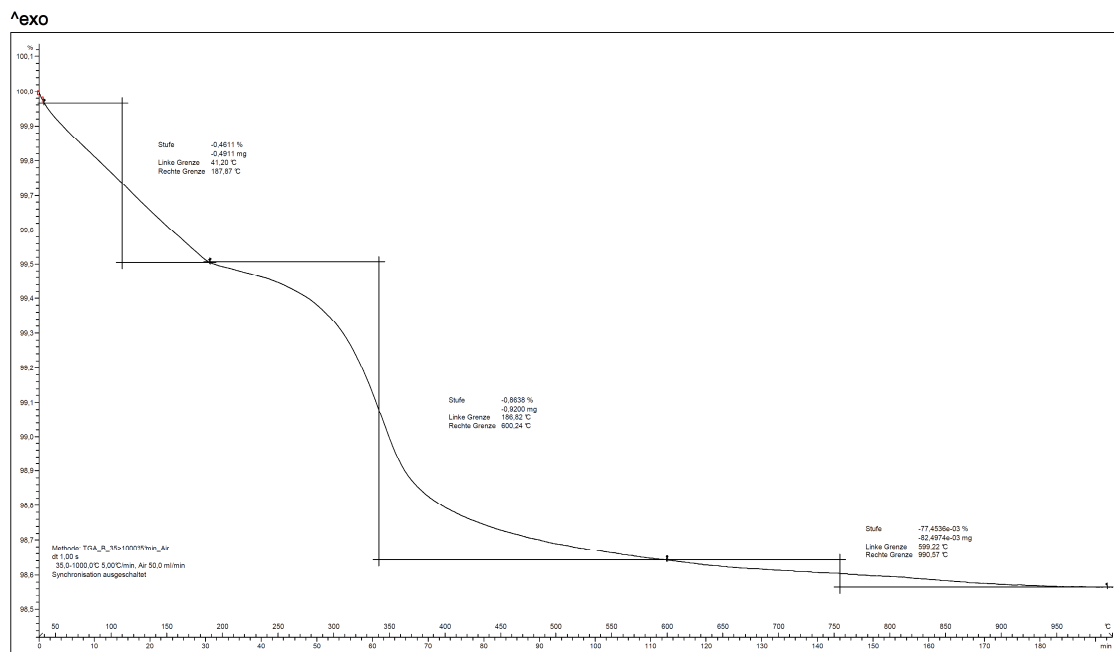
Diagramm 179: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,075 % und einem CA-Gehalt (y) von 0,0155 %



Nabaltac Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

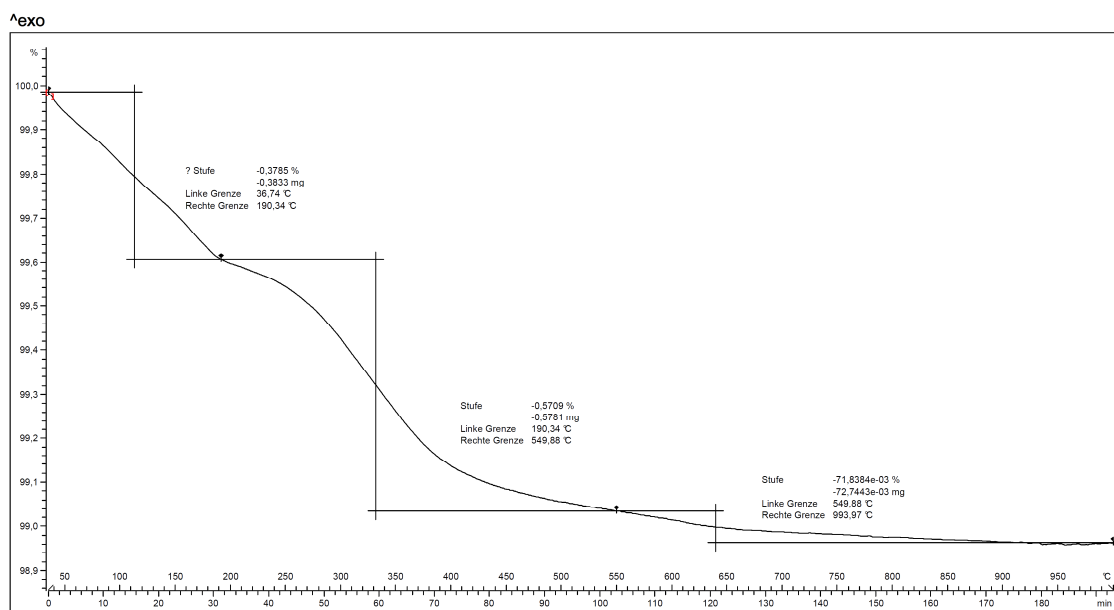
Diagramm 180: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,25 % und einem CA-Gehalt (y) von 0,0155 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

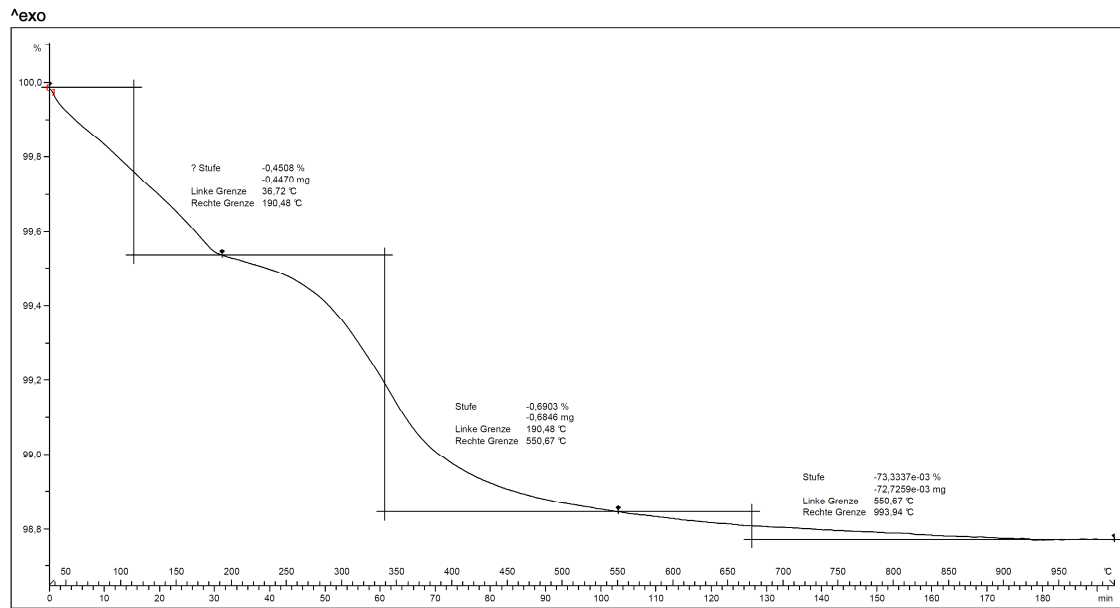
Diagramm 181: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,75 % und einem CA-Gehalt (y) von 0,0155 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

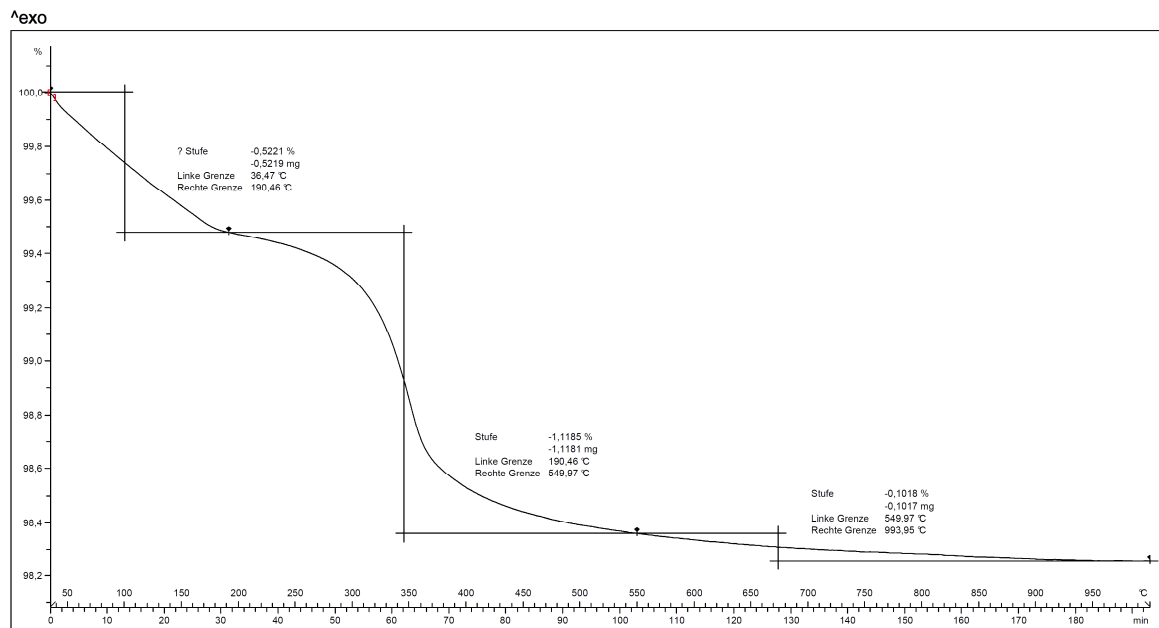
Diagramm 182: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,075 % und einem CA-Gehalt (y) von 0,031 %



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

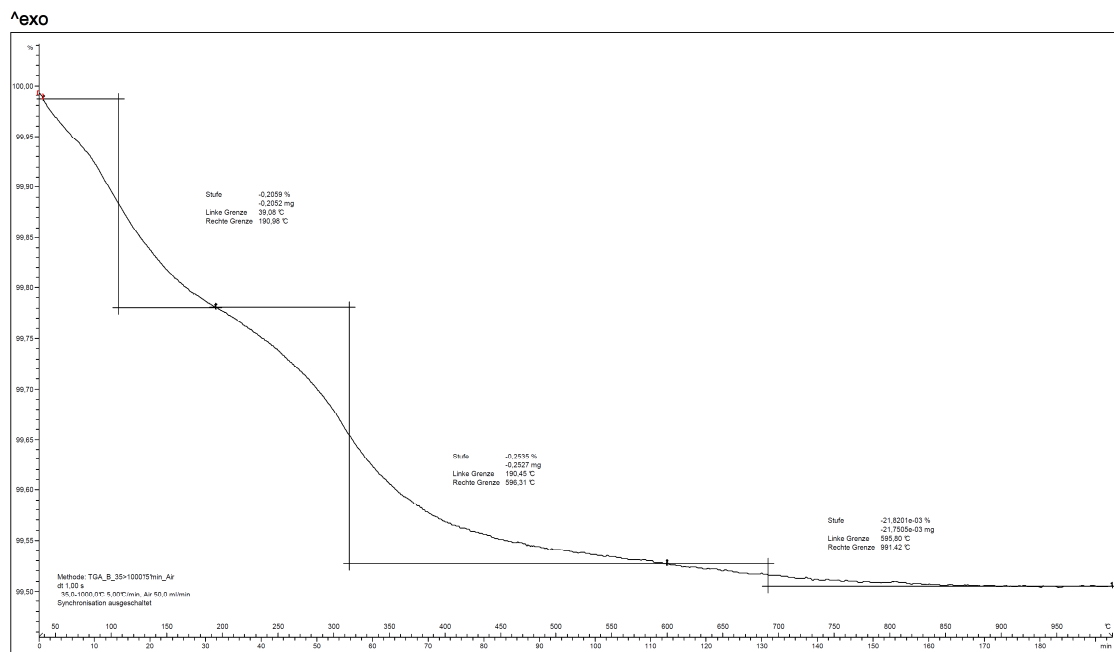
Diagramm 183: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,25 % und einem CA-Gehalt (y) von 0,031 %



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

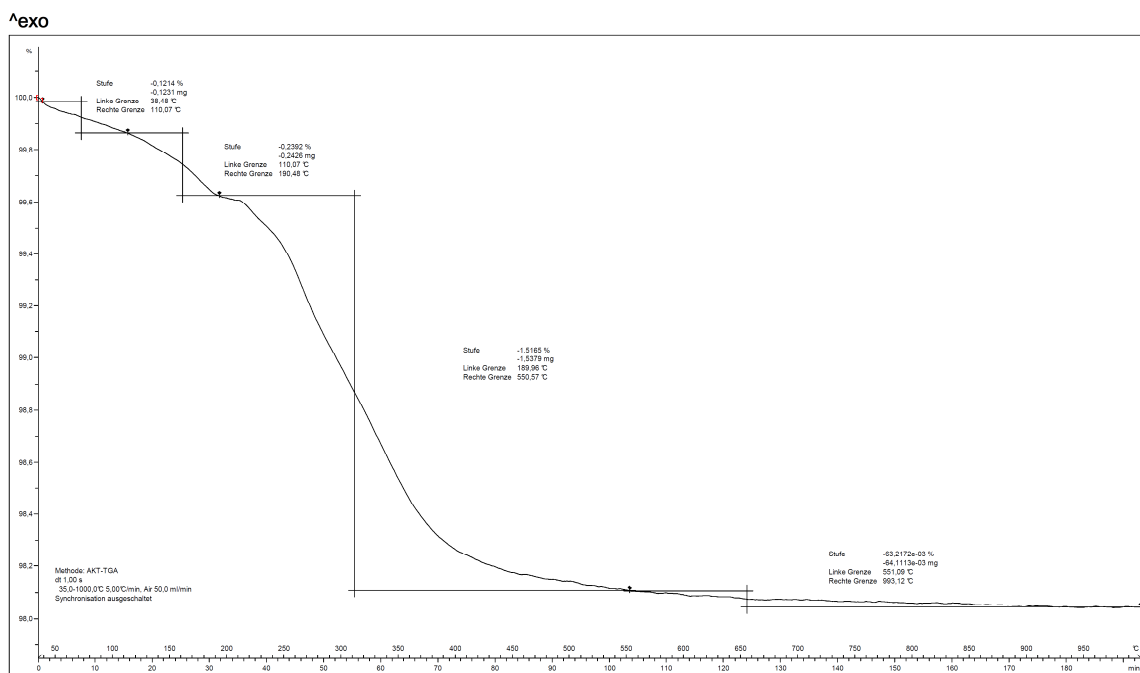
Diagramm 184: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,5 % und einem CA-Gehalt (y) von 0,031 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

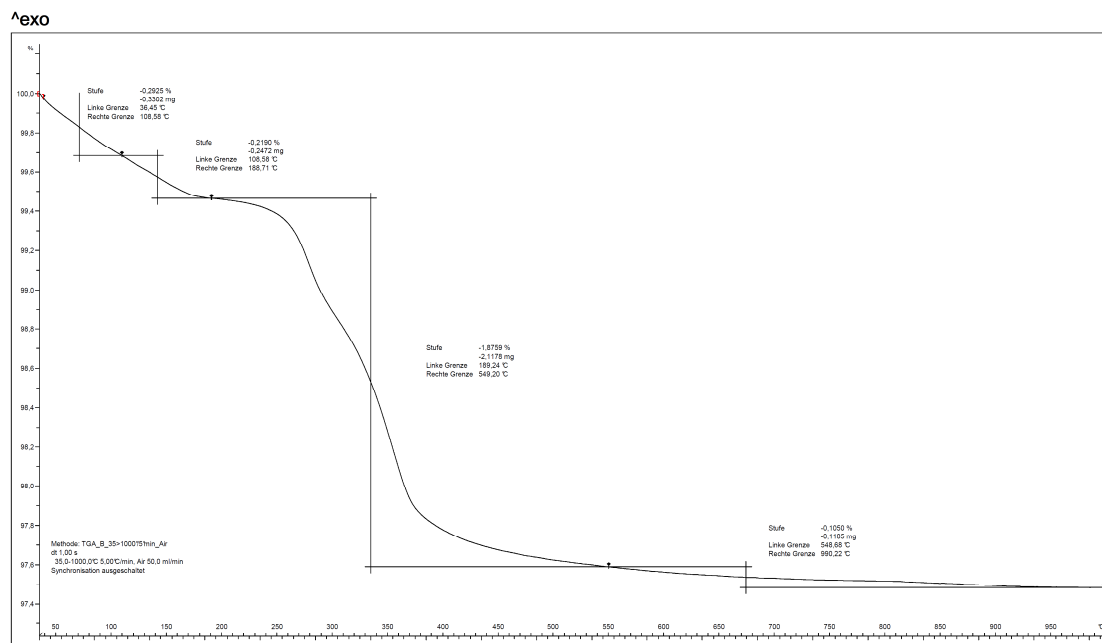
Diagramm 185: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,075 % und einem CA-Gehalt (y) von 0,0465 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

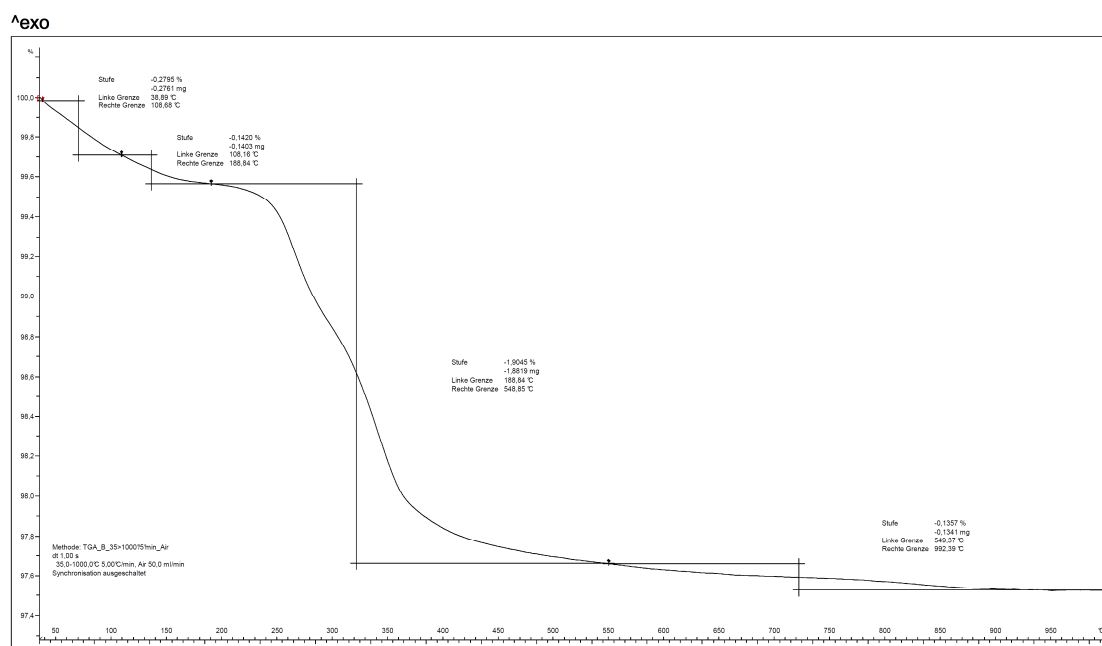
Diagramm 186: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,25 % und einem PAE1-Gehalt (y) von 0,200 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 187: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,75 % und einem PAE1-Gehalt (y) von 0,2 %

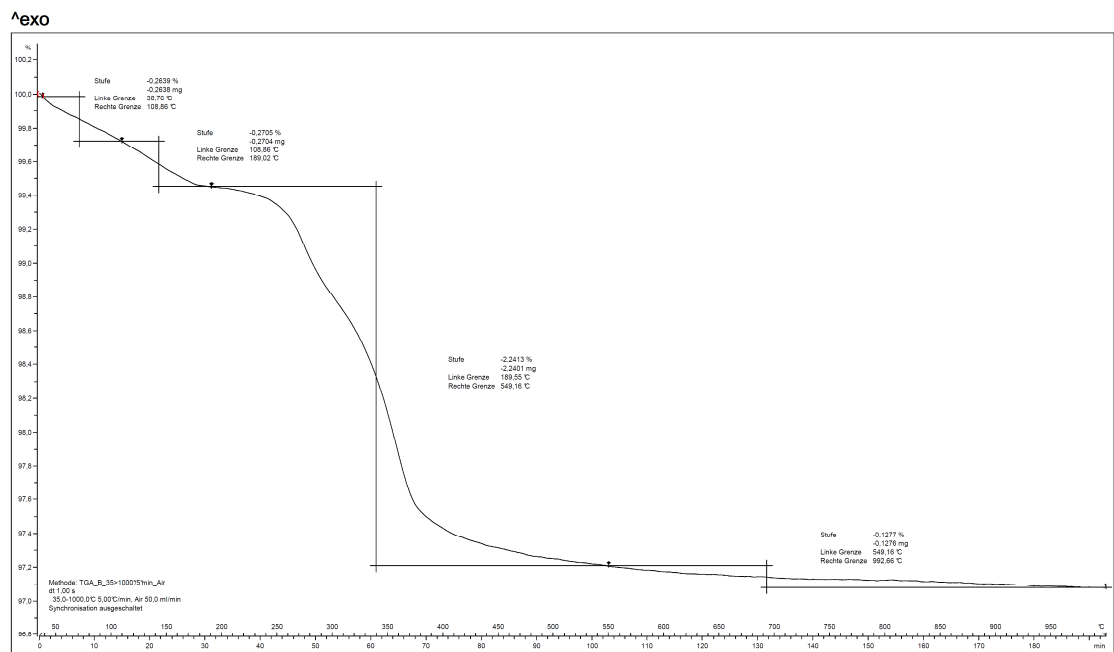


Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 188: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 1,0 % und einem PAE1-Gehalt (y) von 0,2 %

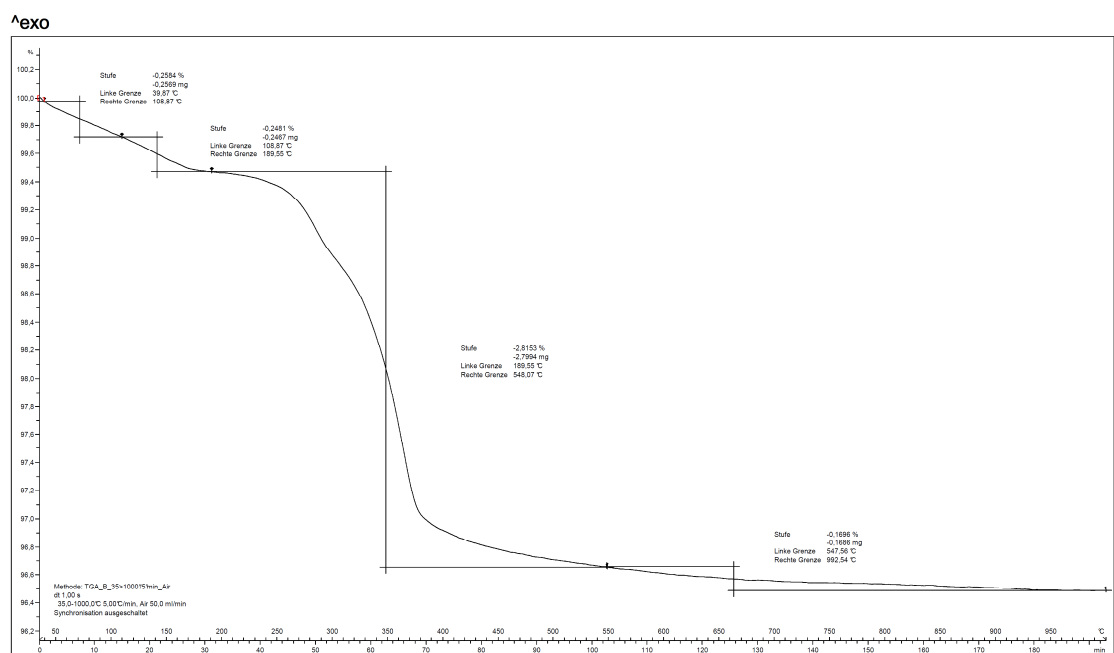




Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

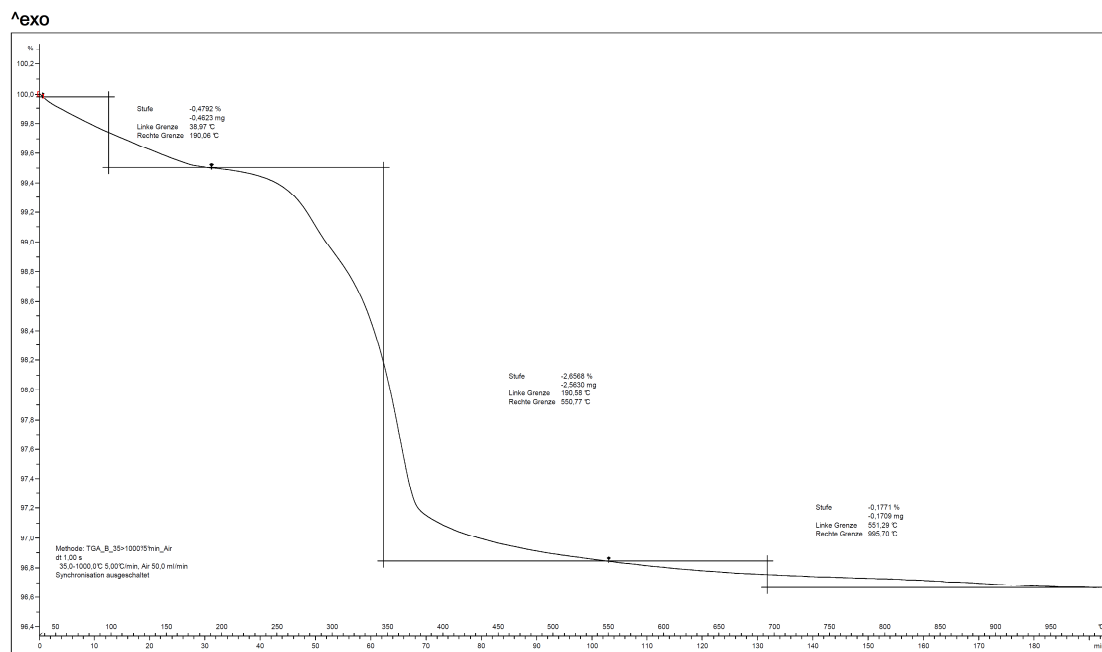
Diagramm 189: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,75 % und einem PAE1-Gehalt (y) von 0,25 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

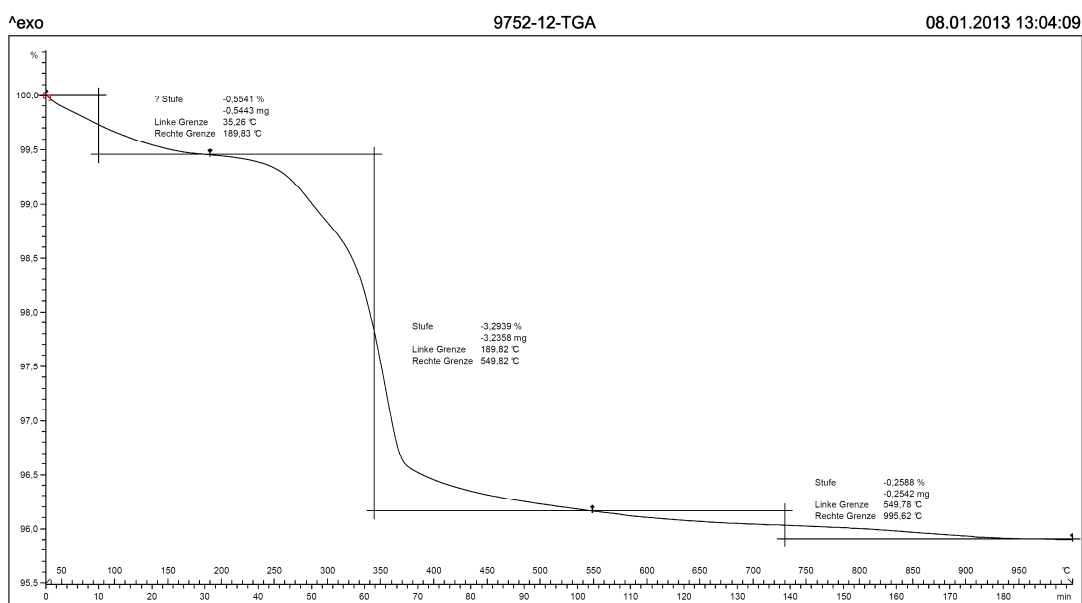
Diagramm 190: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 1,25 % und einem PAE1-Gehalt (y) von 0,25 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

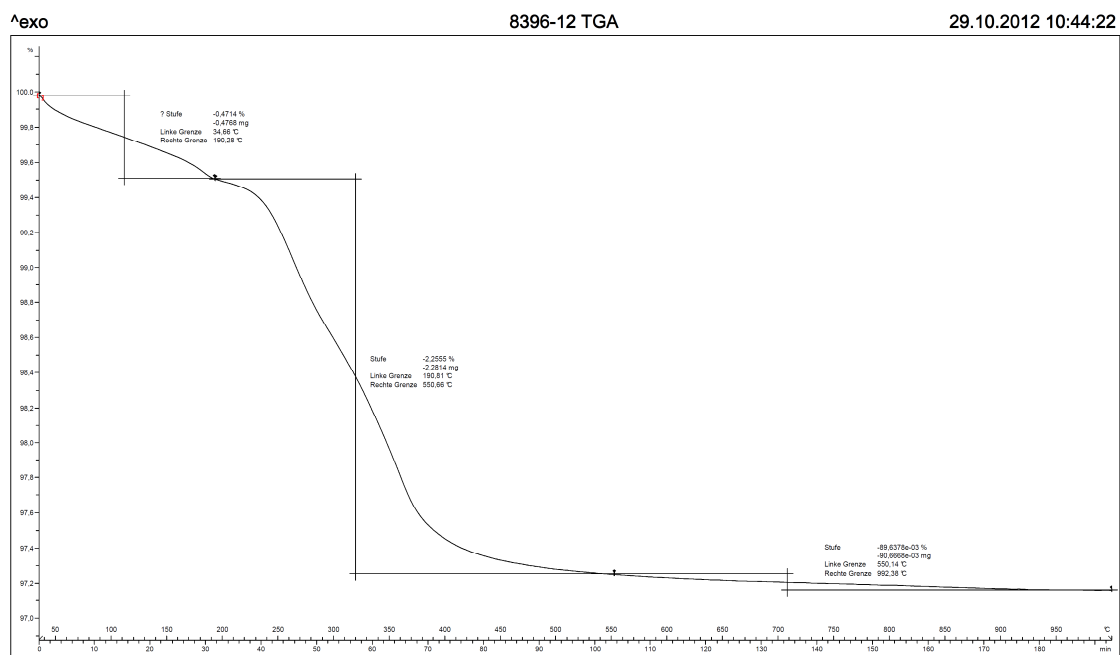
Diagramm 191: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 2,5 % und einem PAE1-Gehalt (y) von 0,25 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

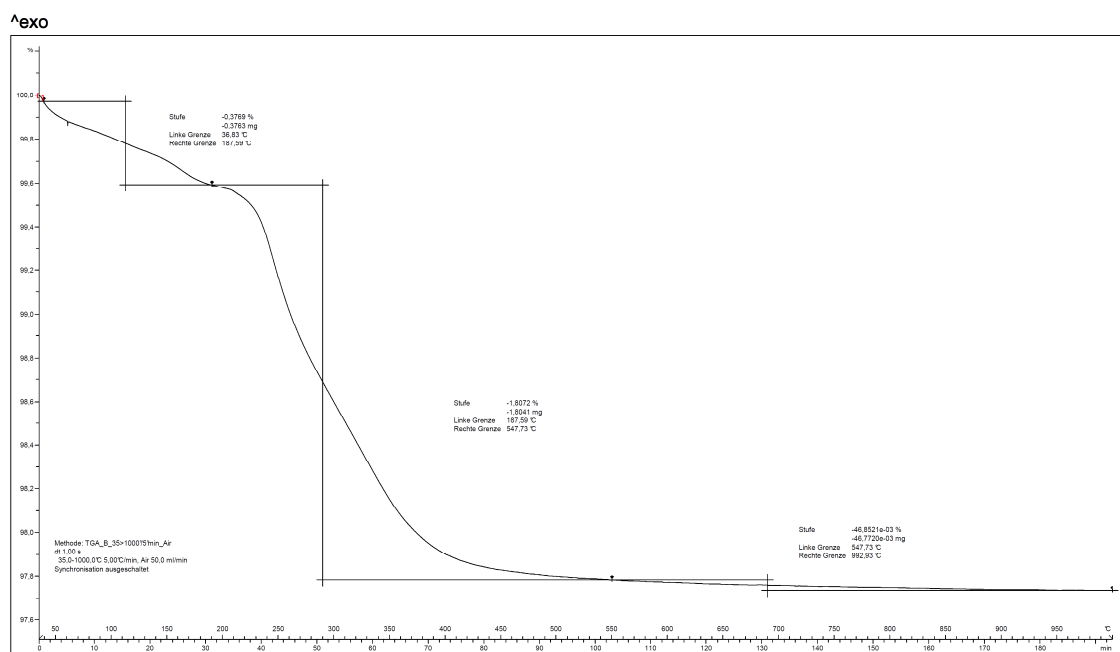
Diagramm 192: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 3,75 % und einem PAE1-Gehalt (y) von 0,25 %



Nabaltec Analysezentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

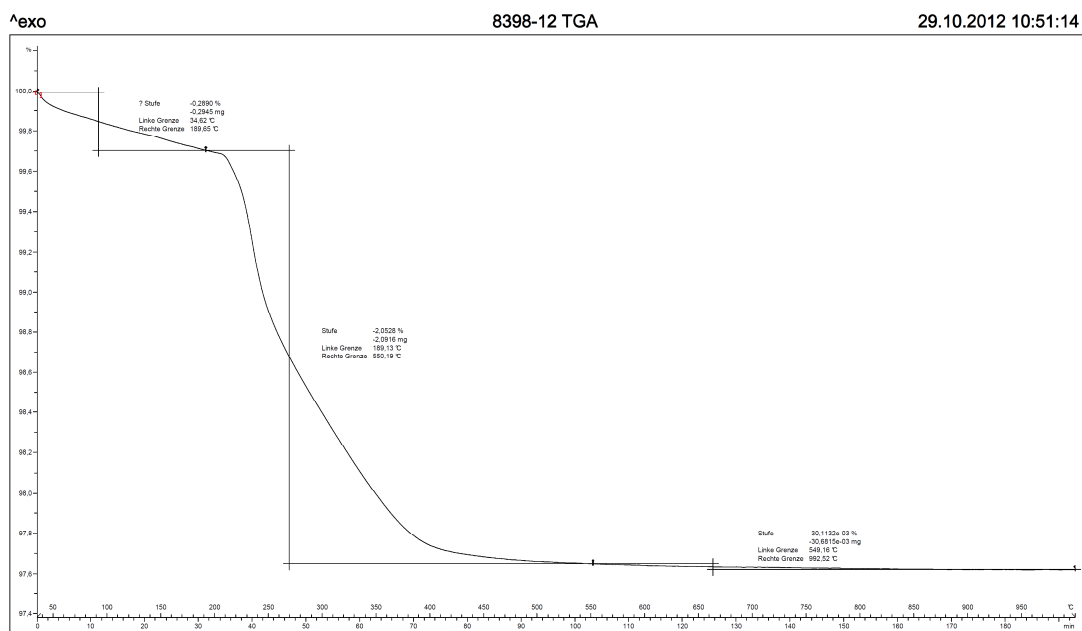
Diagramm 193: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,075 % und einem PAE1-Gehalt (y) von 0,375 %



Nabaltec Analysezentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

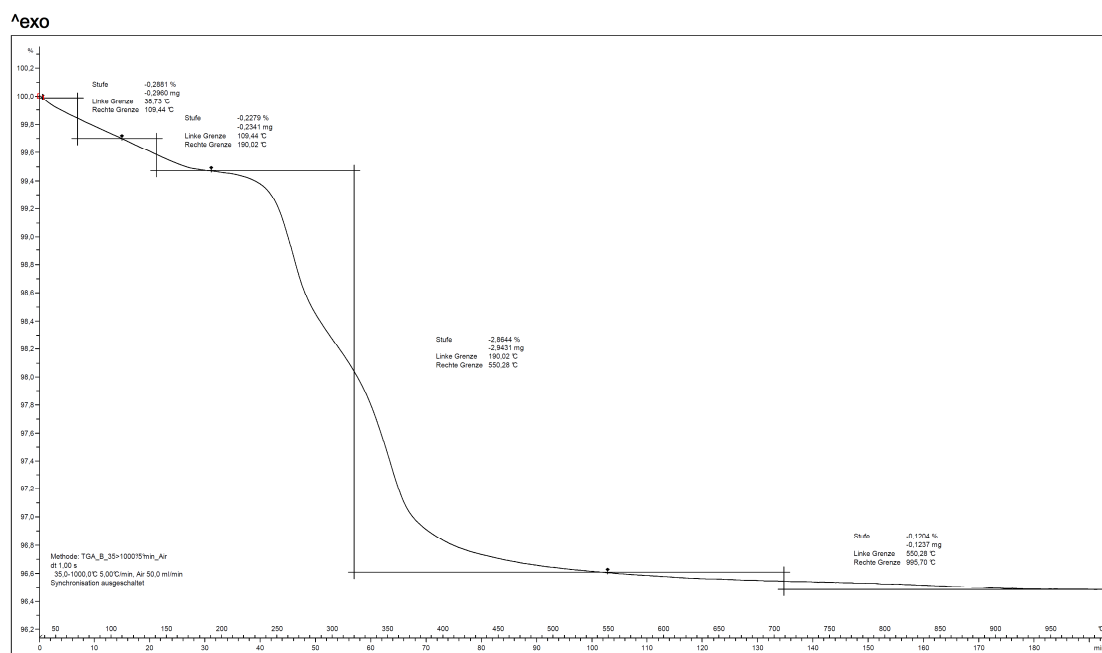
Diagramm 194: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,25 % und einem PAE1-Gehalt (y) von 0,375 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

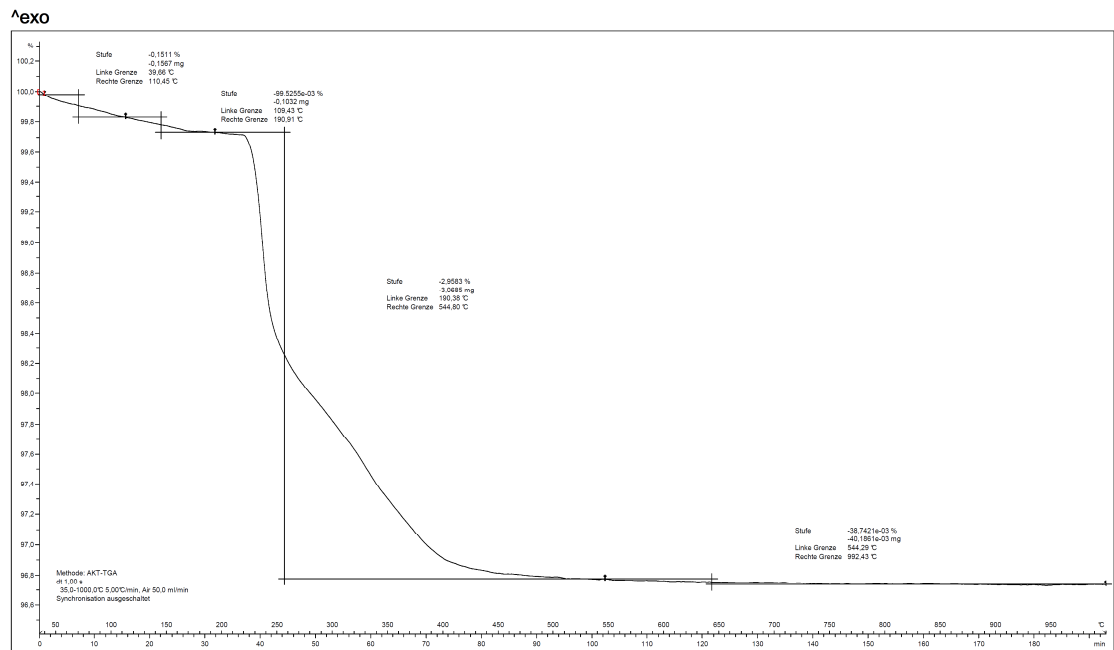
Diagramm 195: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,75 % und einem PAE1-Gehalt (y) von 0,375 %



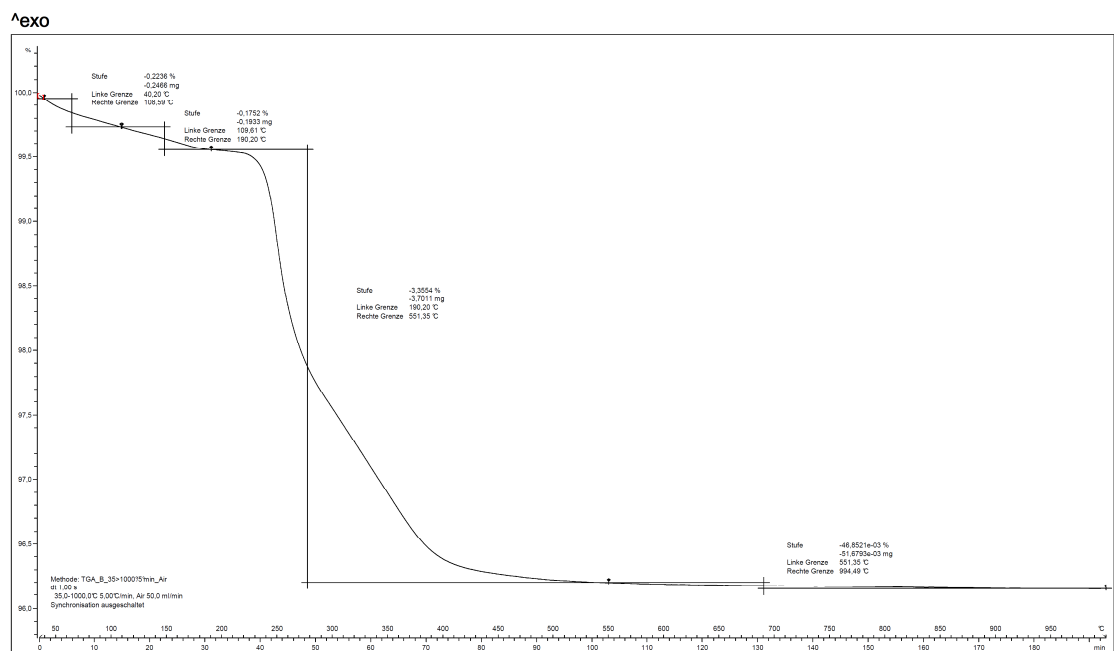
Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

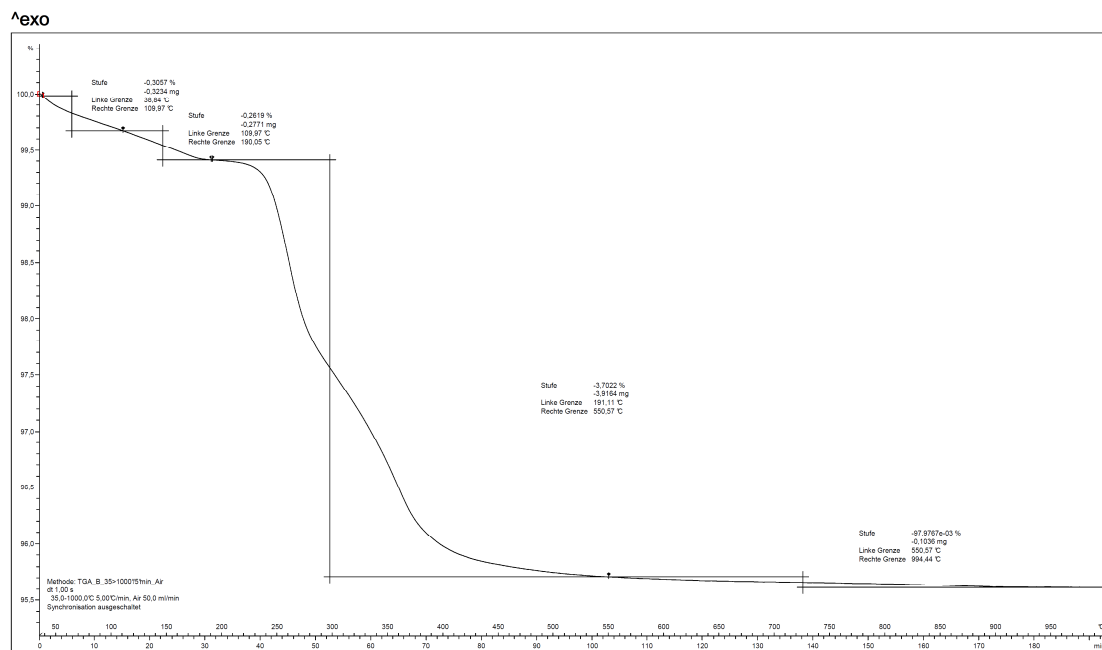
Diagramm 196: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 1,25 % und einem PAE1-Gehalt (y) von 0,375 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER STAR® SW 9.20  
 Diagramm 197: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,075 % und einem PAE1-Gehalt (y) von 0,75 %



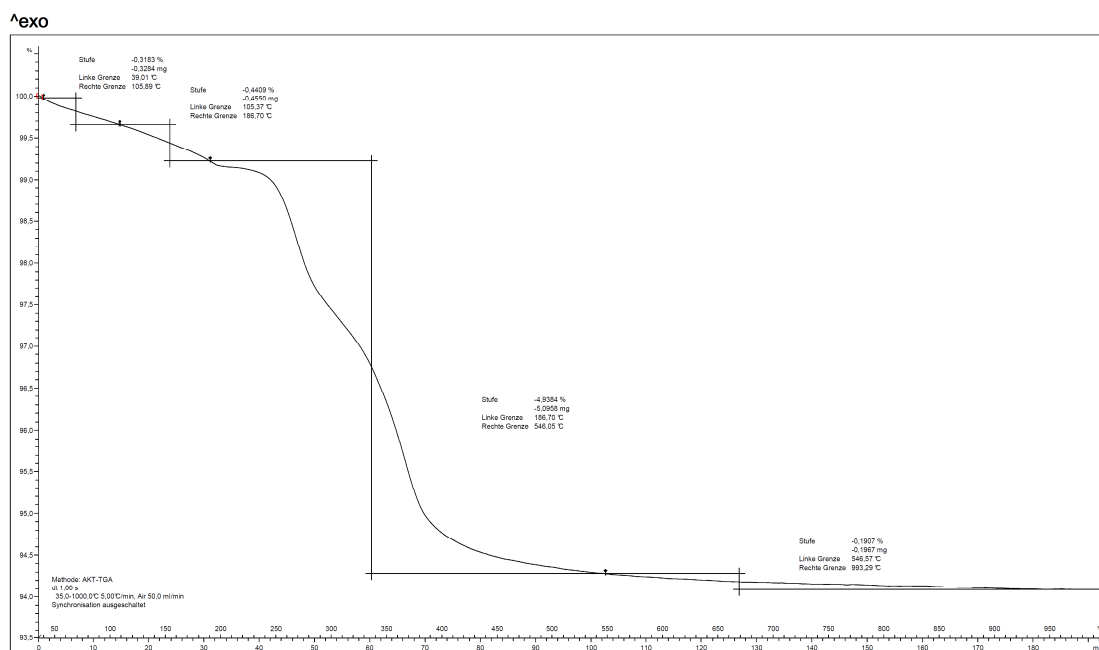
Nabatec Analysenzentrum: METTLER STAR® SW 9.20  
 Diagramm 198: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,25 % und einem PAE1-Gehalt (y) von 0,75 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

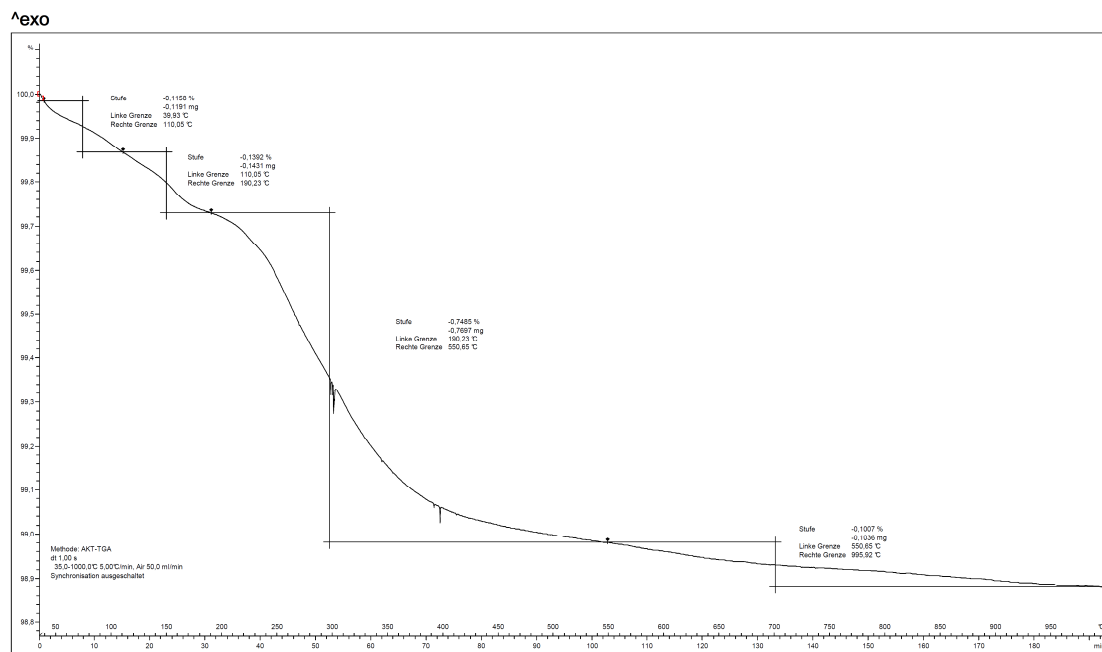
Diagramm 199: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,75 % und einem PAE1-Gehalt (y) von 0,75 %



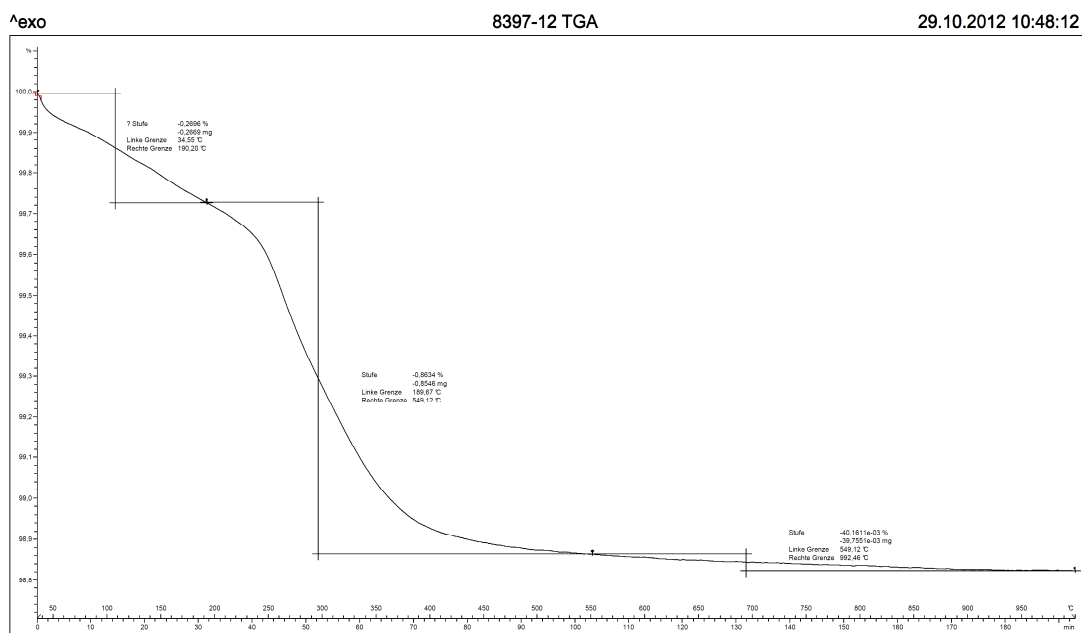
Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

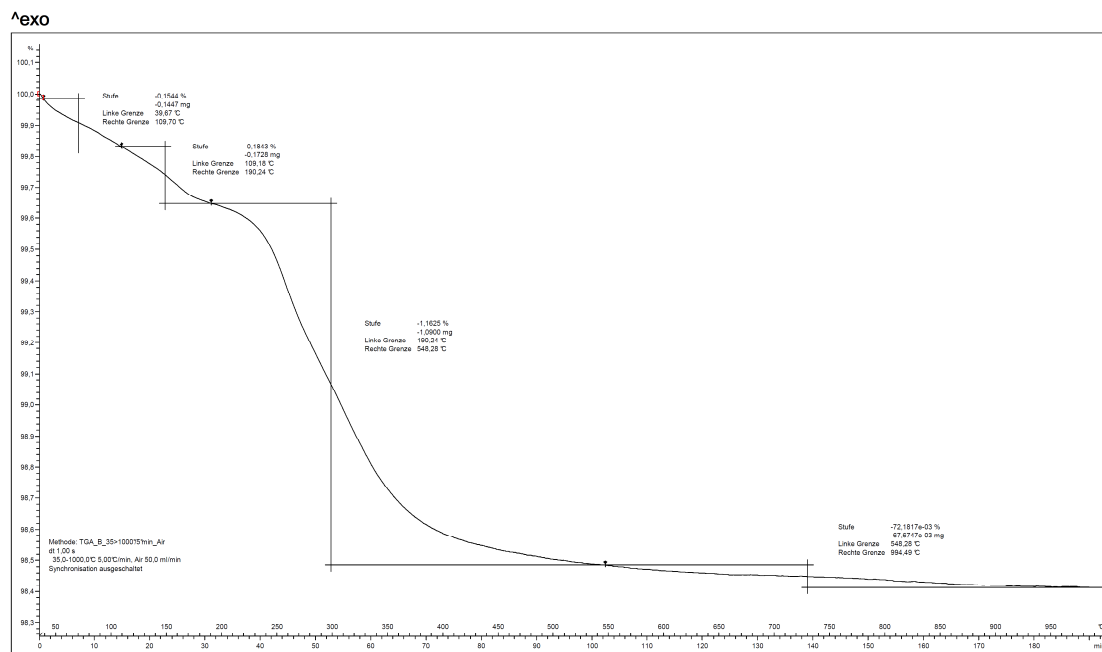
Diagramm 200: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,75 % und einem PAE1-Gehalt (y) von 1,25 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER STAR® SW 9.20  
 Diagramm 201: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,075 % und einem PAE2-Gehalt (y) von 0,125 %



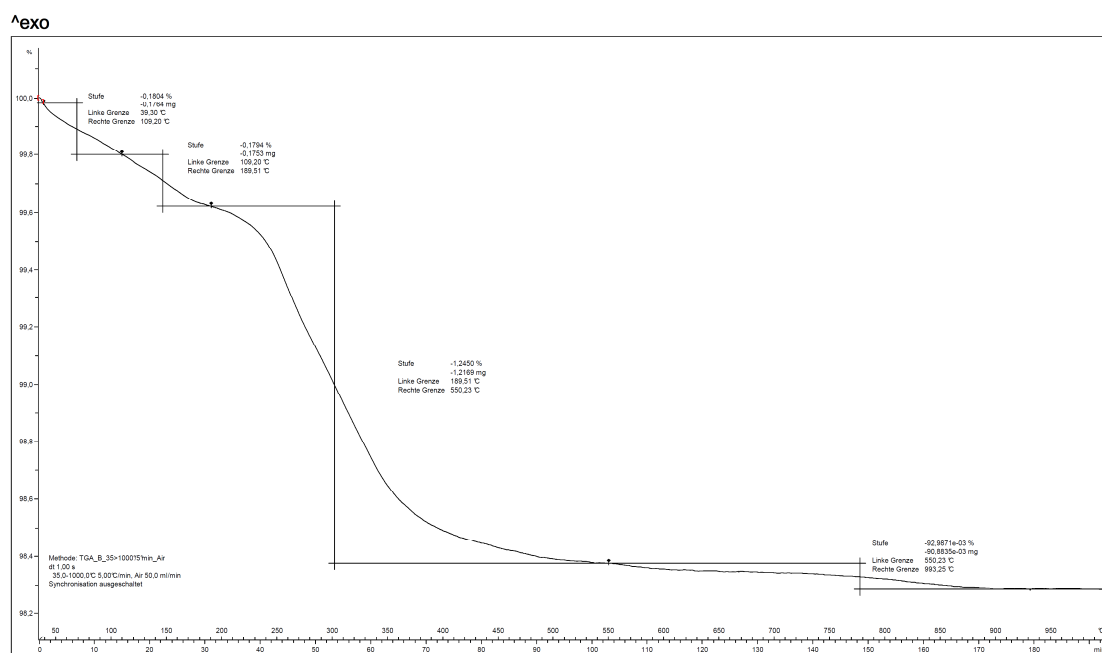
Nabatec Analysenzentrum: METTLER STAR® SW 9.20  
 Diagramm 202: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,25 % und einem PAE2-Gehalt (y) von 0,125 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 203: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,5 % und einem PAE2-Gehalt (y) von 0,125 %

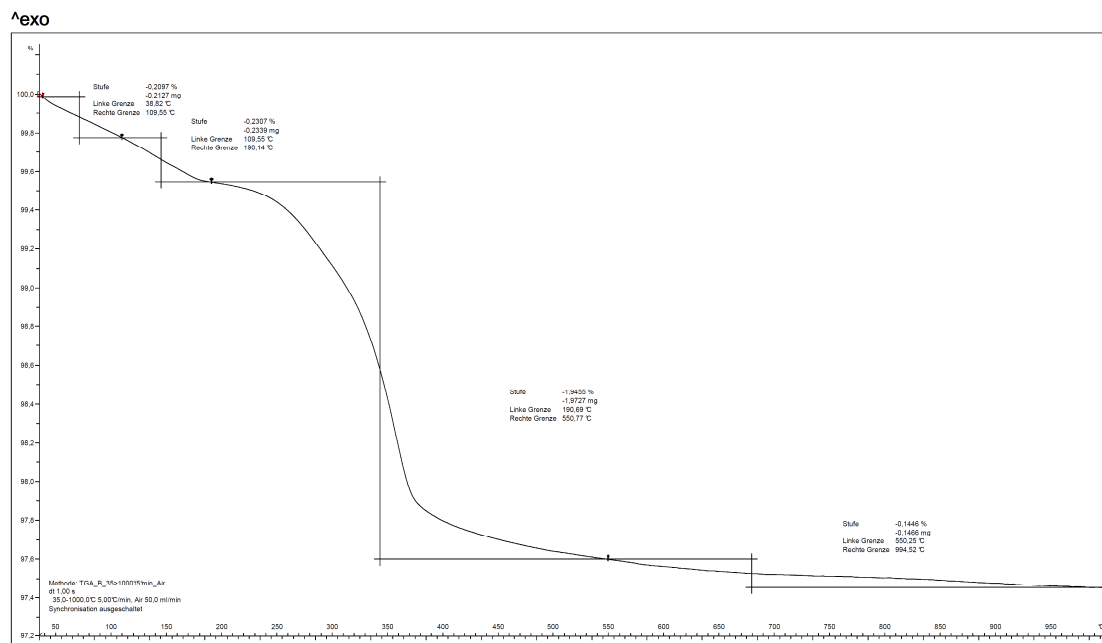


Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 204: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,75 % und einem PAE2-Gehalt (y) von 0,125 %

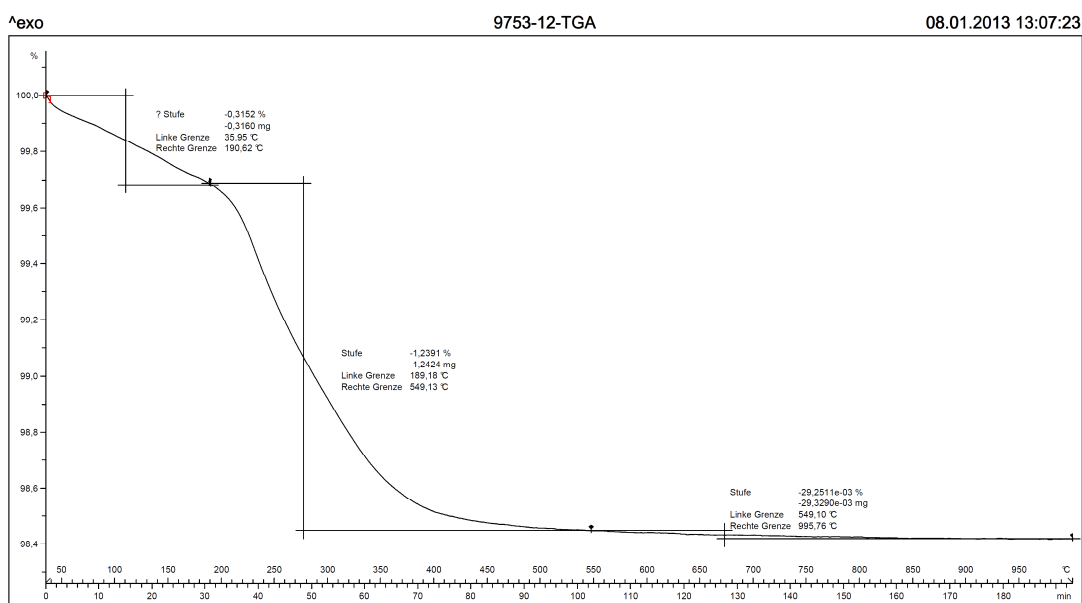




Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

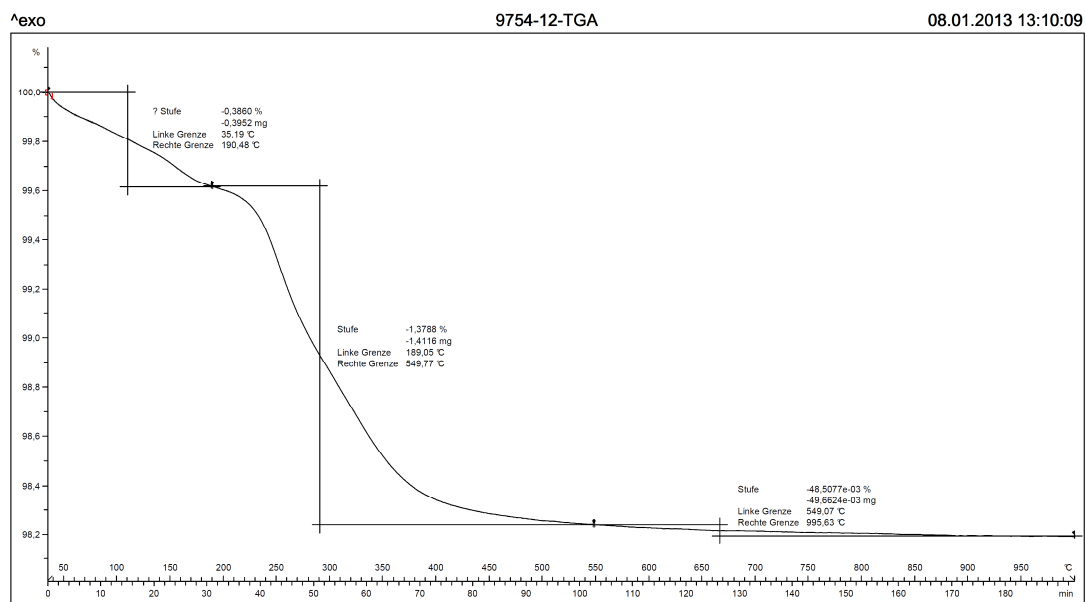
Diagramm 205: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 1,25 % und einem PAE2-Gehalt (y) von 0,125 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

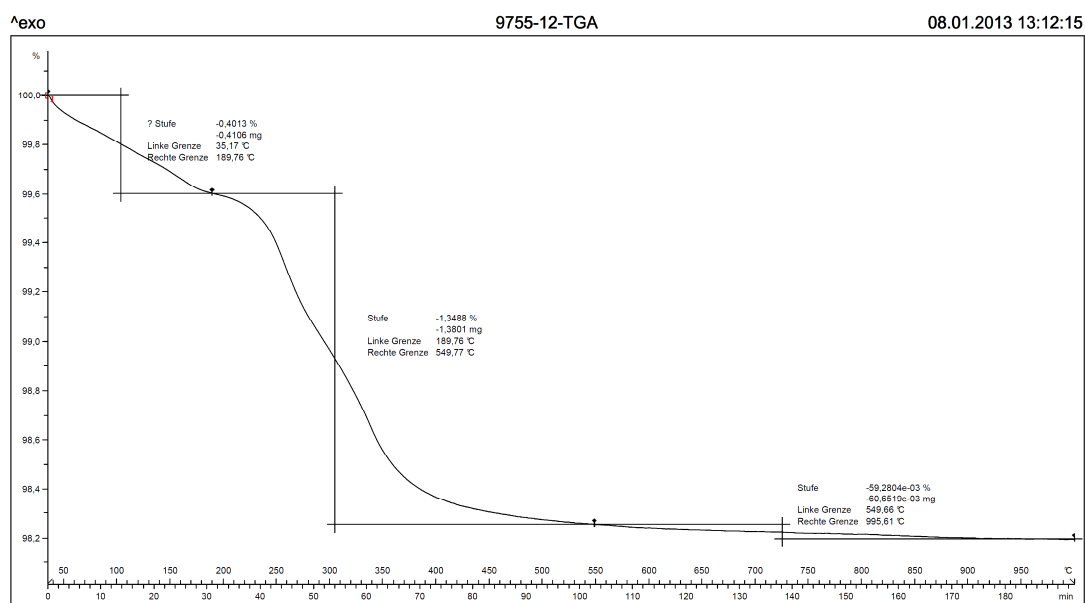
Diagramm 206: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,075 % und einem PAE2-Gehalt (y) von 0,25 %



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

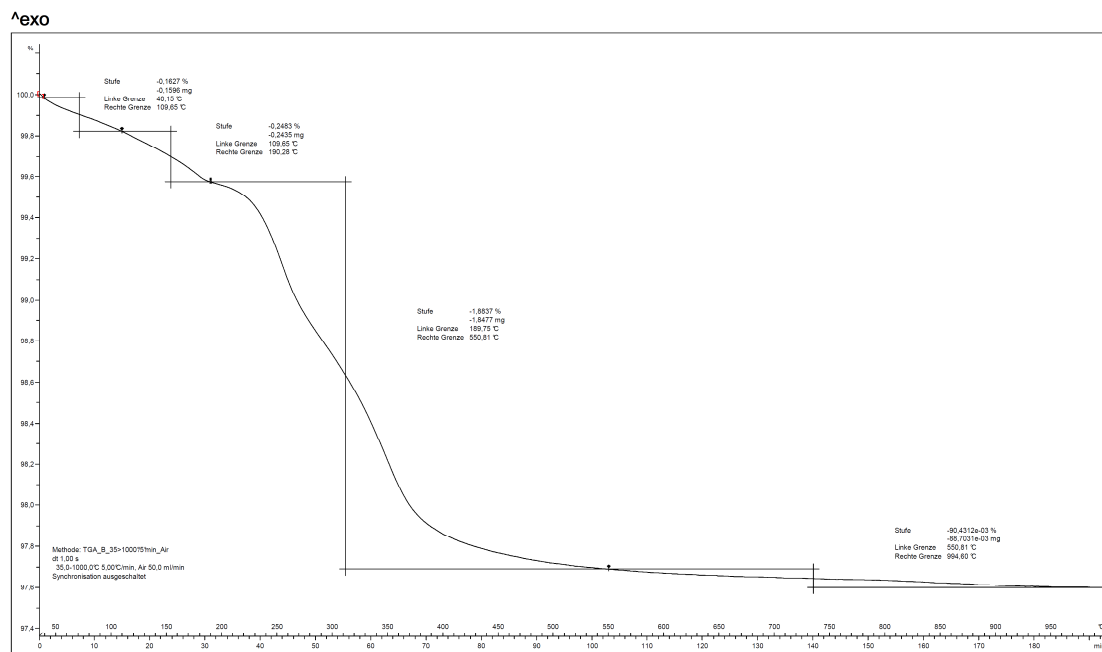
Diagramm 207: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,25 % und einem PAE2-Gehalt (y) von 0,25 %



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

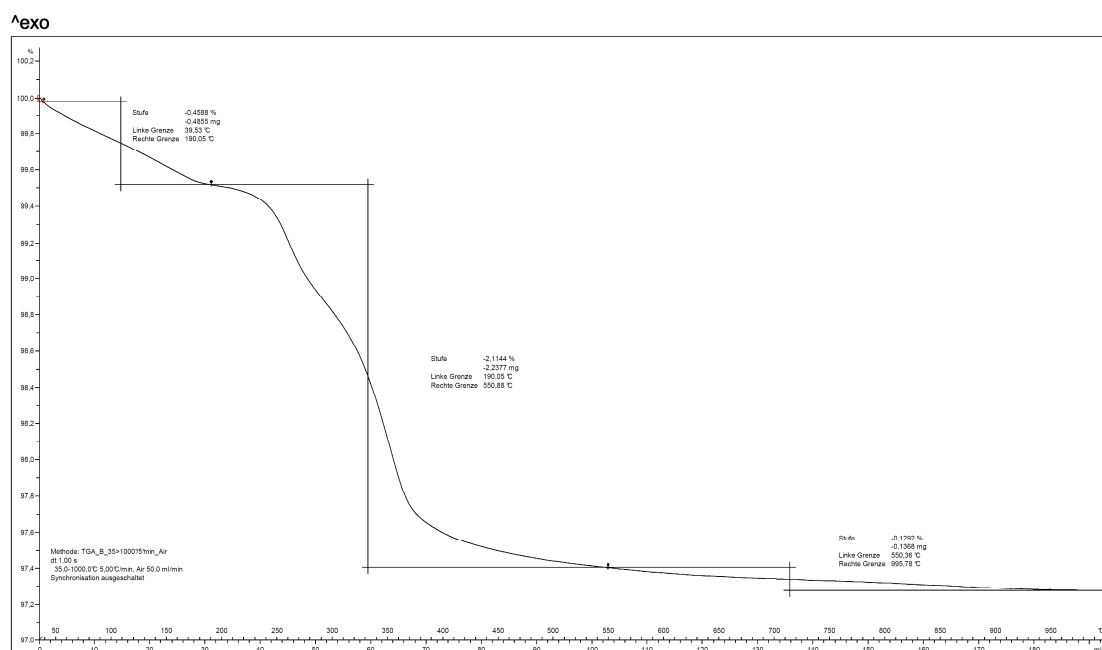
Diagramm 208: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,5 % und einem PAE2-Gehalt (y) von 0,25 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

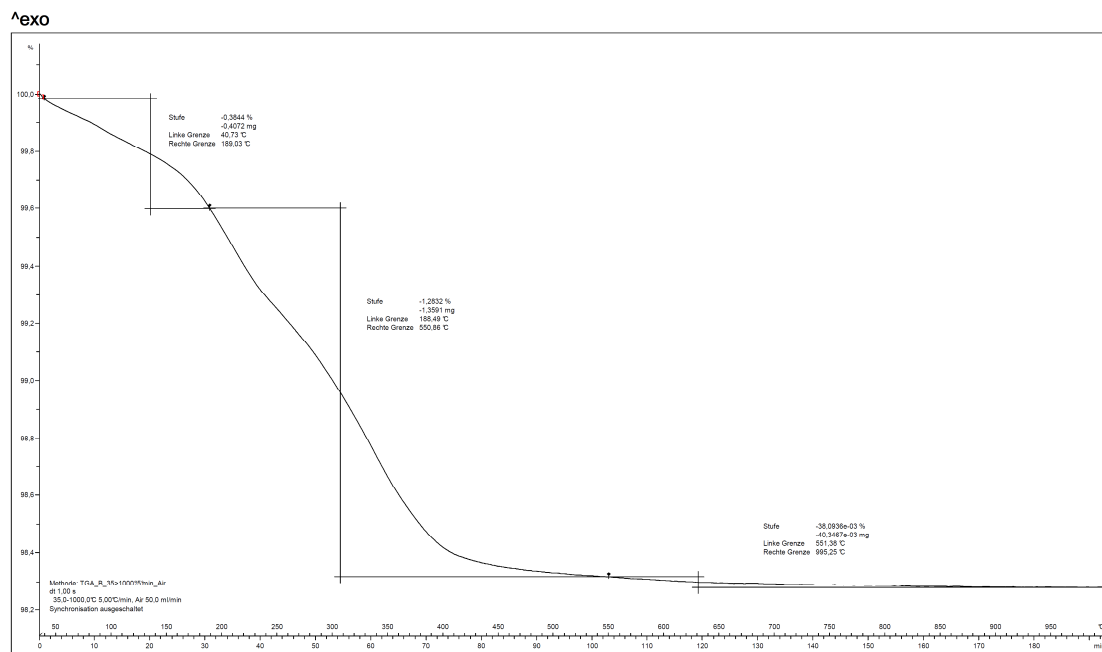
Diagramm 209: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,75 % und einem PAE2-Gehalt (y) von 0,25 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

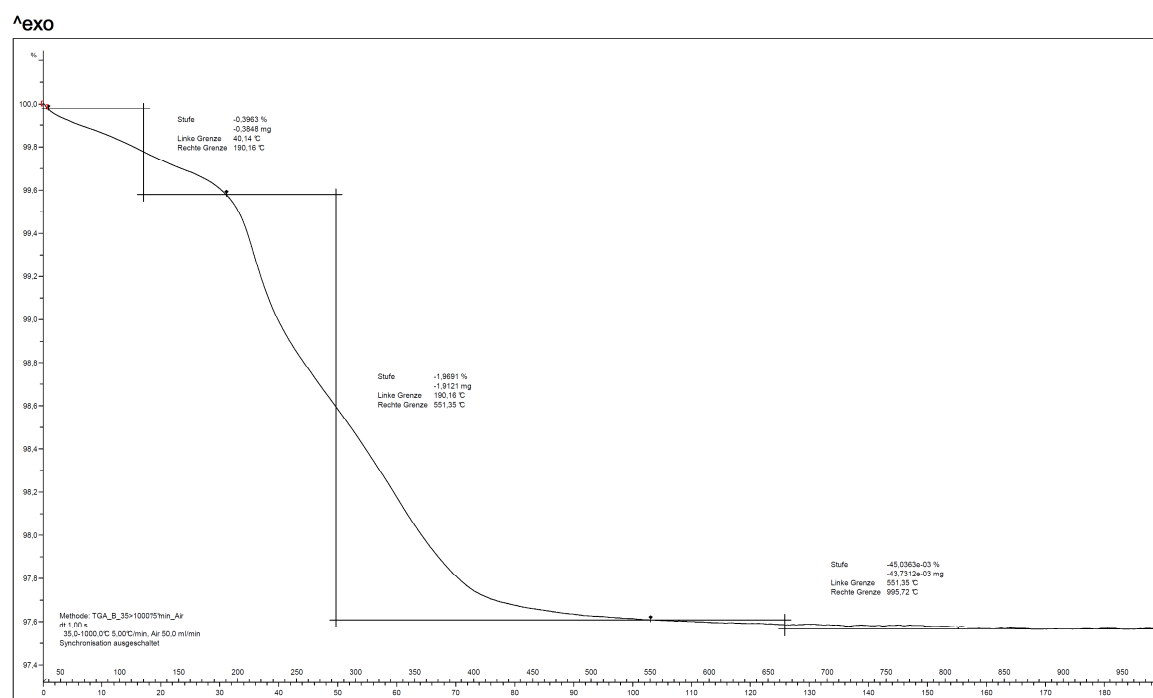
Diagramm 210: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 1,25 % und einem PAE2-Gehalt (y) von 0,25 %



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

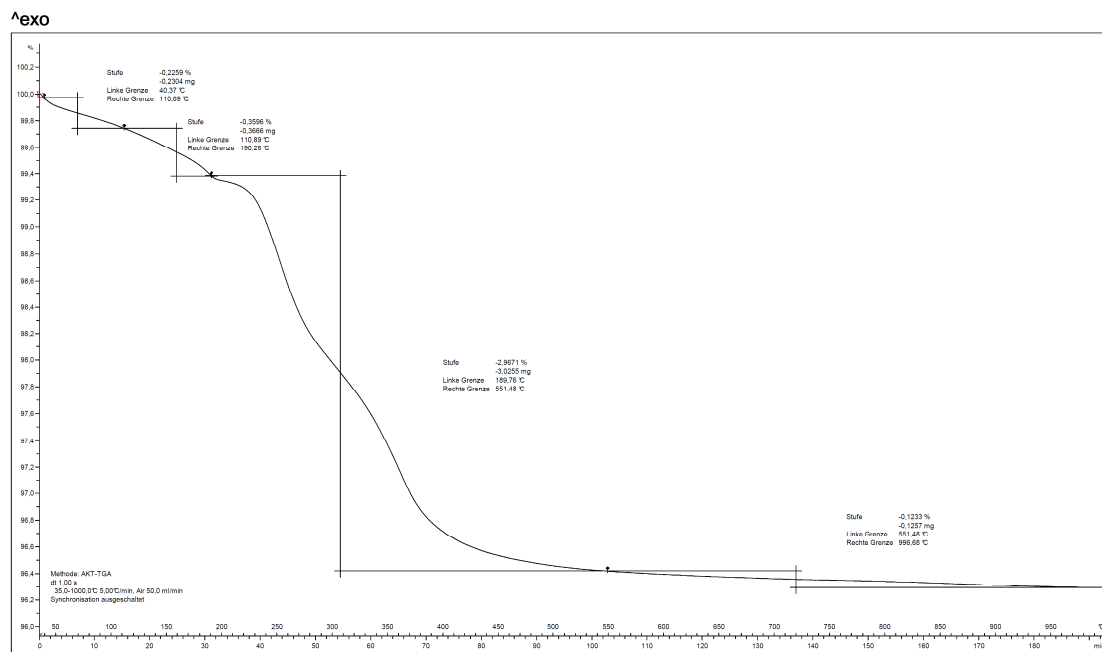
Diagramm 211: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,075 % und einem PAE2-Gehalt (y) von 0,5 %



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

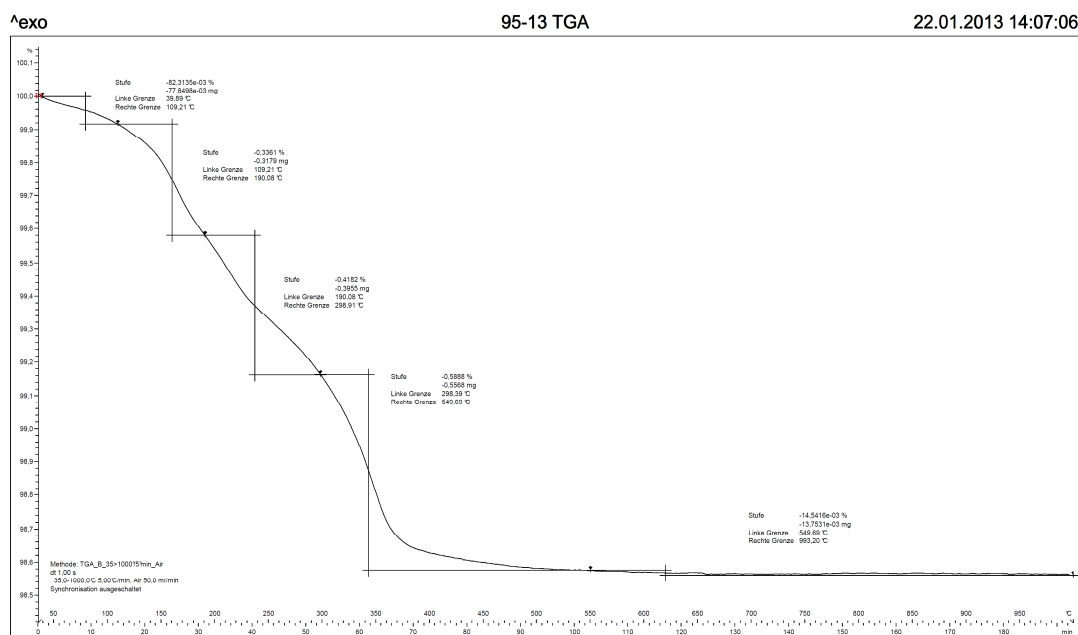
Diagramm 212: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,25 % und einem PAE2-Gehalt (y) von 0,5 %



Nabatec Analysezentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

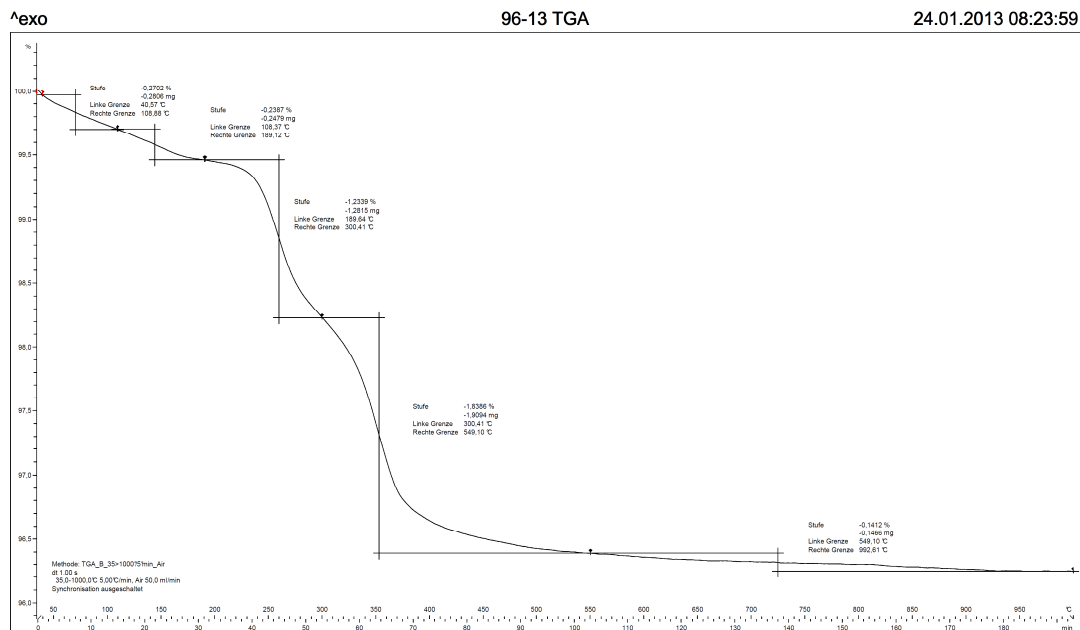
Diagramm 213: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,5 % und einem PAE2-Gehalt (y) von 0,5 %



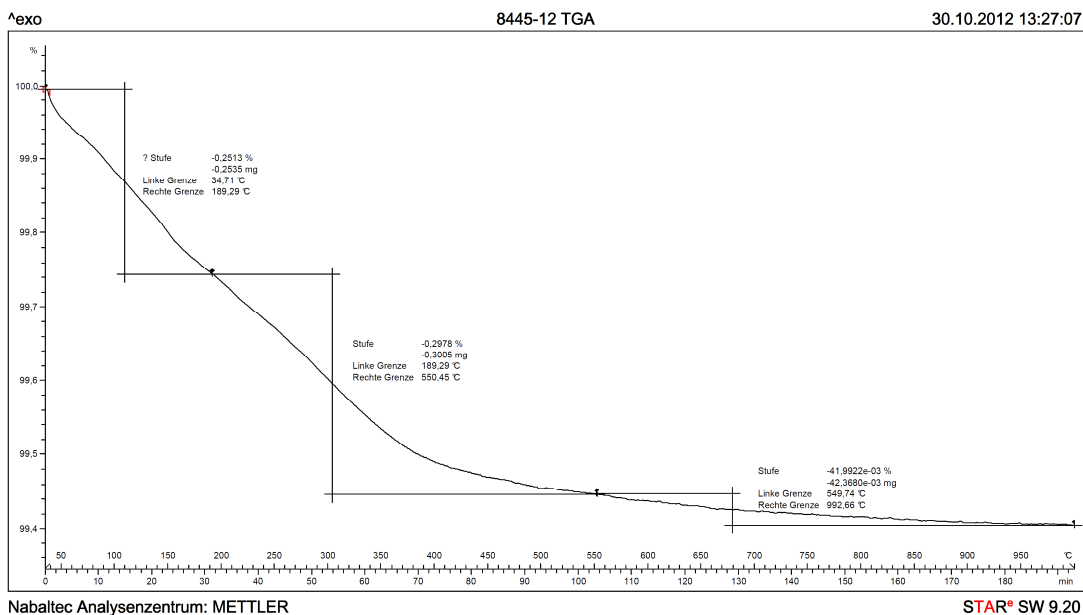
Nabatec Analysezentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

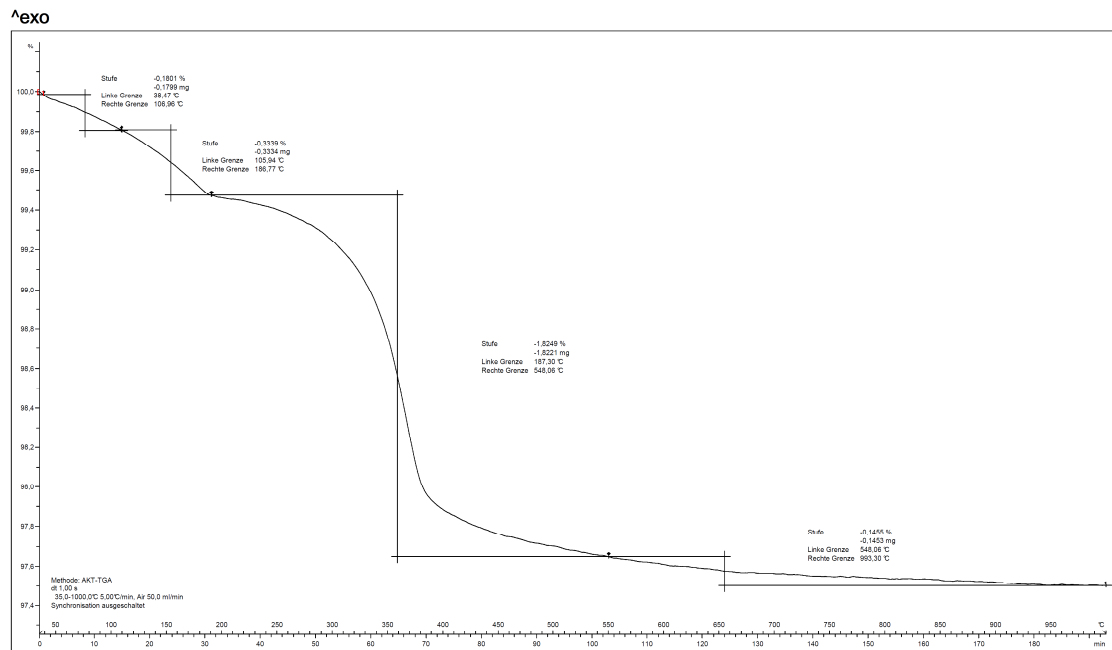
Diagramm 214: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,75 % und einem PAE2-Gehalt (y) von 0,5 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER STAR® SW 9.20  
 Diagramm 215: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 1,25 % und einem PAE2-Gehalt (y) von 0,5 %



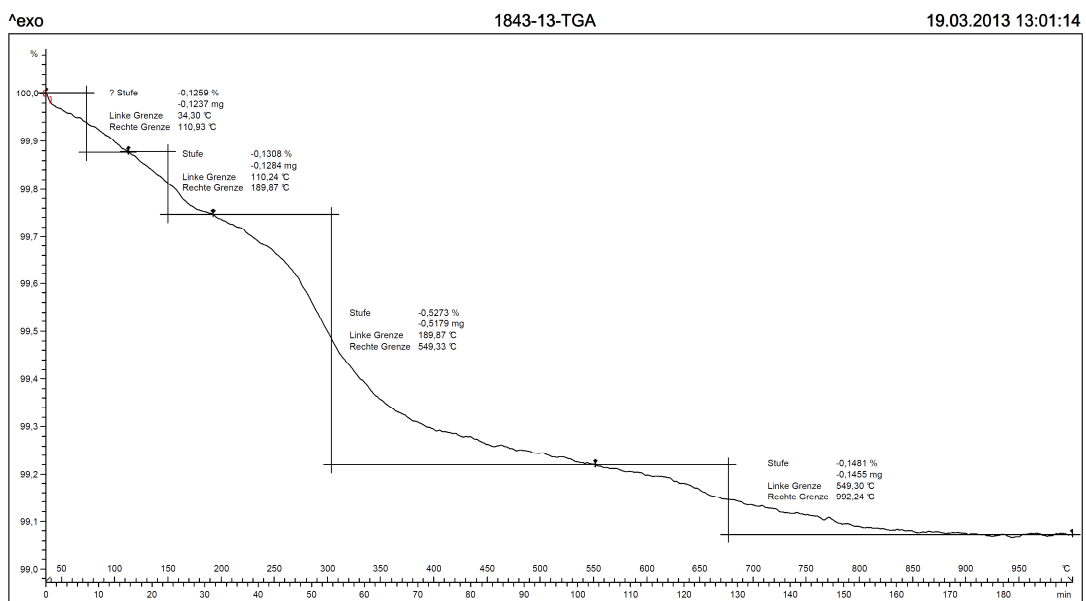
Nabatec Analysenzentrum: METTLER STAR® SW 9.20  
 Diagramm 216: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,25 % und einem PAE3-Gehalt (y) von 0,0125 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

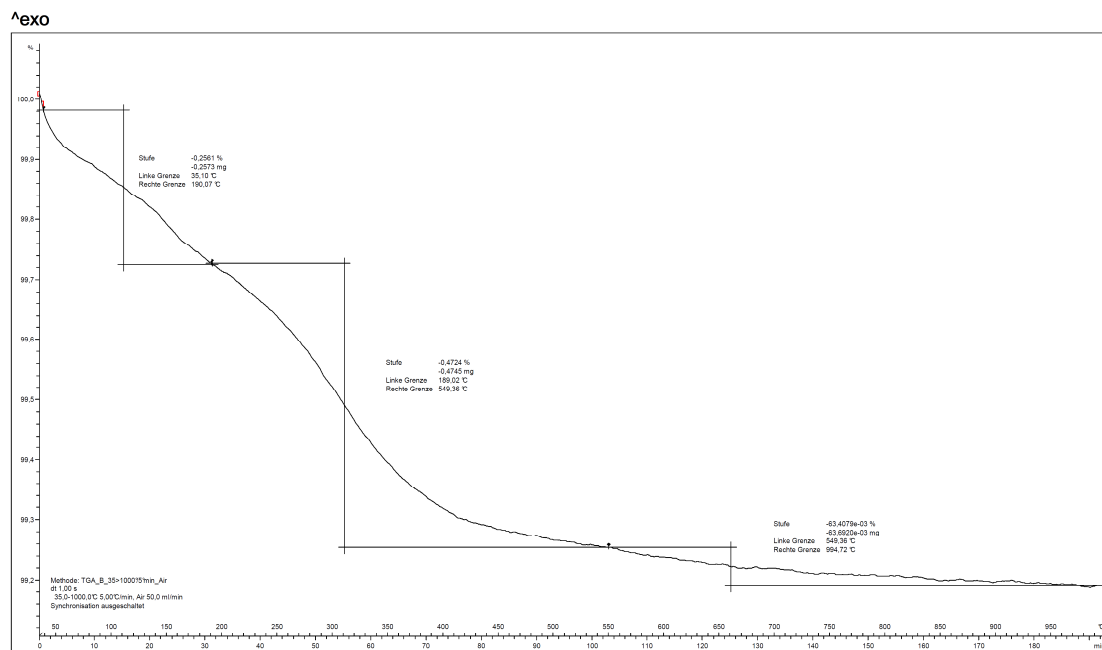
Diagramm 217: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,75 % und einem PAE3-Gehalt (y) von 0,0125 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

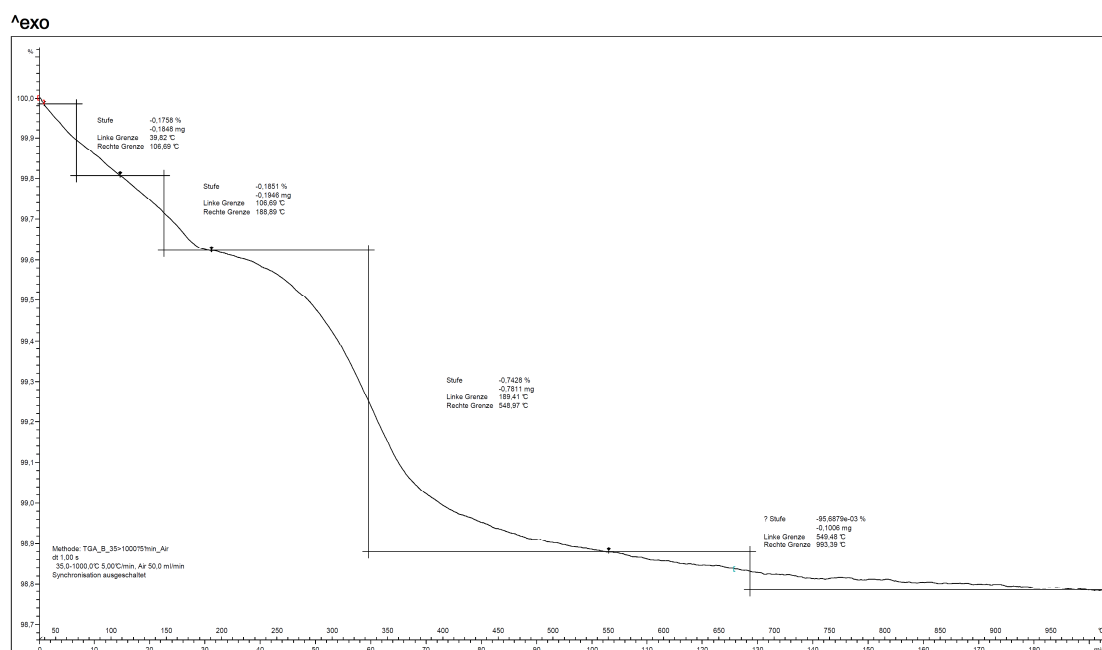
Diagramm 218: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,075 % und einem PAE3-Gehalt (y) von 0,0375 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 219: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,25 % und einem PAE3-Gehalt (y) von 0,0375 %

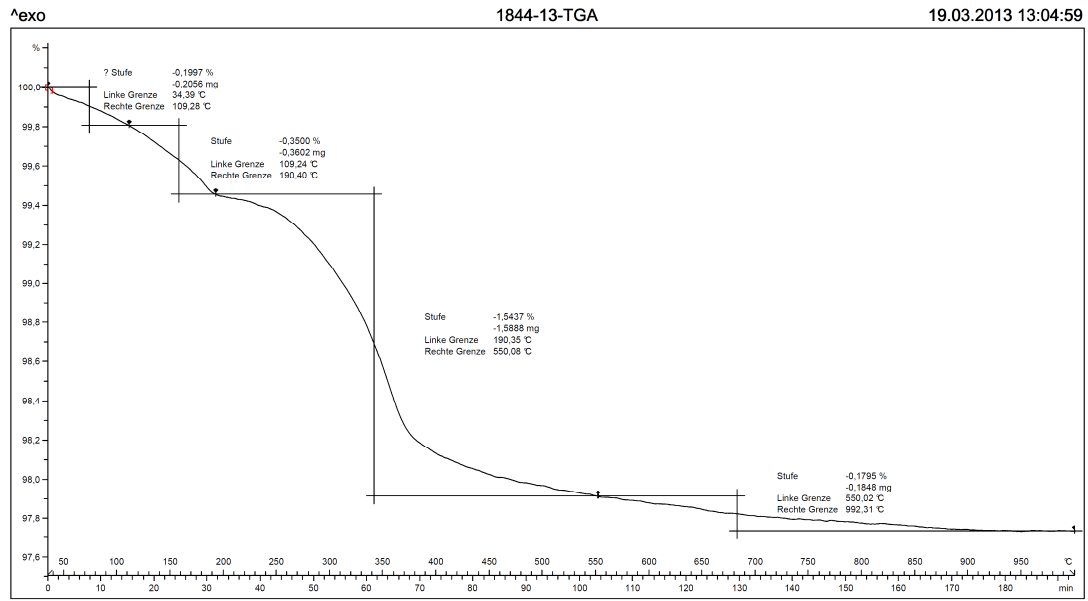


Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 220: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,5 % und einem PAE3-Gehalt (y) von 0,0375 %

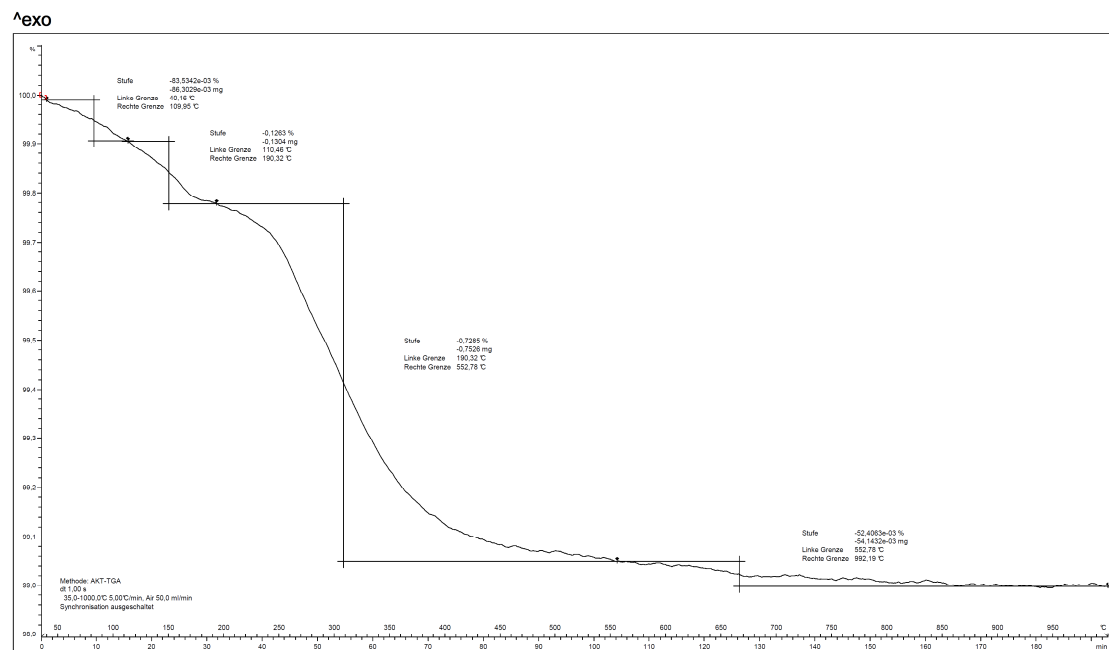




Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

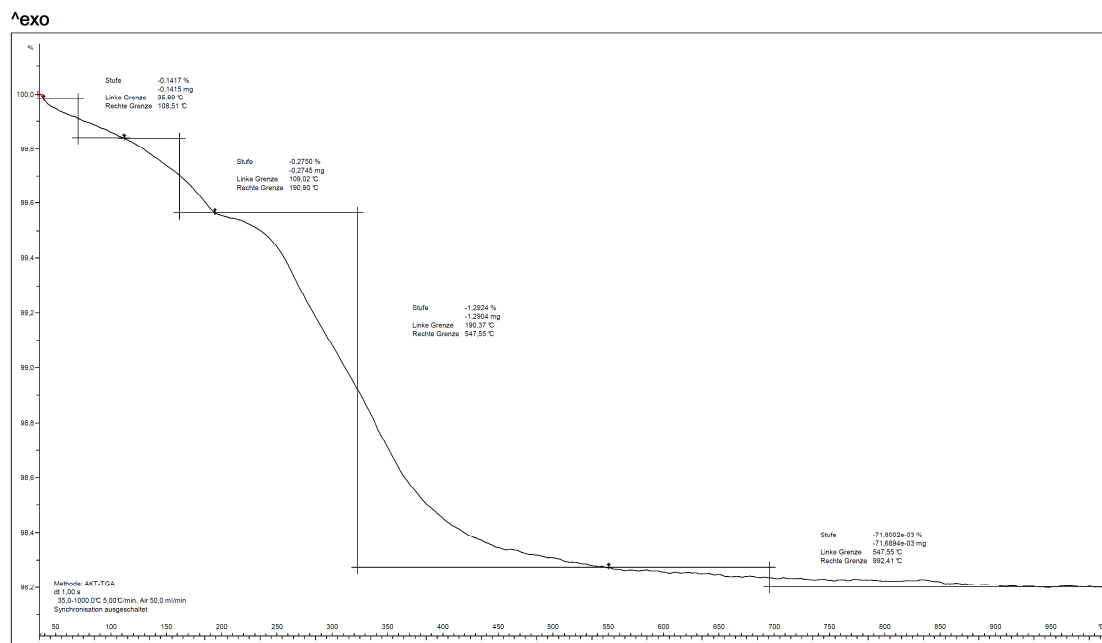
Diagramm 221: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,75 % und einem PAE3-Gehalt (y) von 0,0375 %



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 222: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,075 % und einem PAE3-Gehalt (y) von 0,125 %



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 223: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt (x) von 0,25 % und einem PAE3-Gehalt (y) von 0,125 %

## Diagramm 224 - Diagramm 237: Einfluss von Trinatriumzitat (TNC)

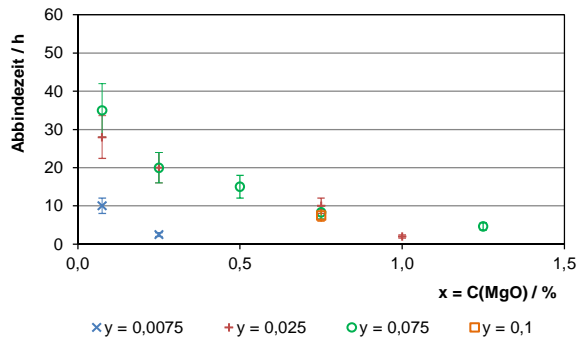


Diagramm 224: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Abbindezeit des Testbetons bei unterschiedlichen TNC-Gehalten (y)

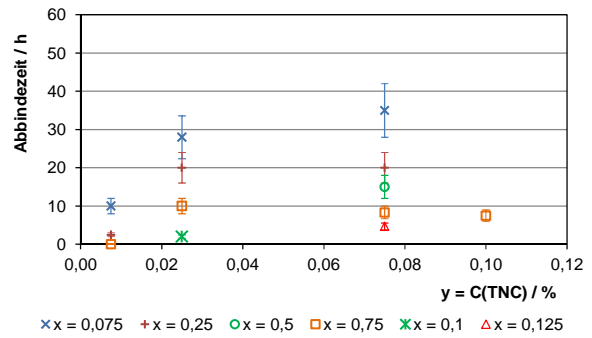


Diagramm 225: Einfluss des TNC-Gehaltes (y) auf die Abbindezeit des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

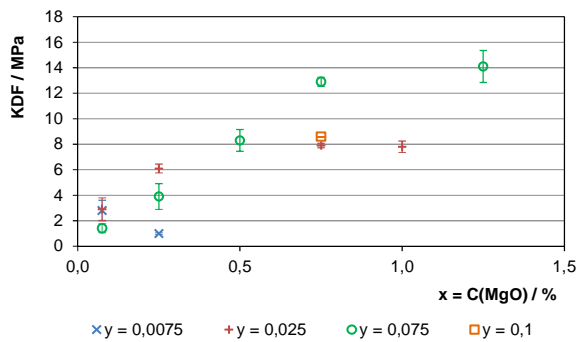


Diagramm 226: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Festigkeit des Testbetons bei unterschiedlichen TNC-Gehalten (y)

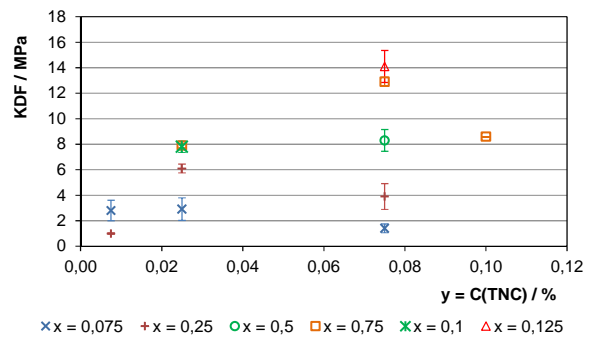


Diagramm 227: Einfluss des TNC-Gehaltes (y) auf die Festigkeit des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

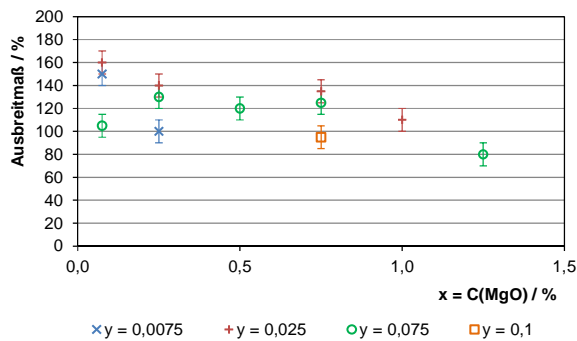


Diagramm 228: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf das Ausbreitmaß des Testbetons bei unterschiedlichen TNC-Gehalten (y)

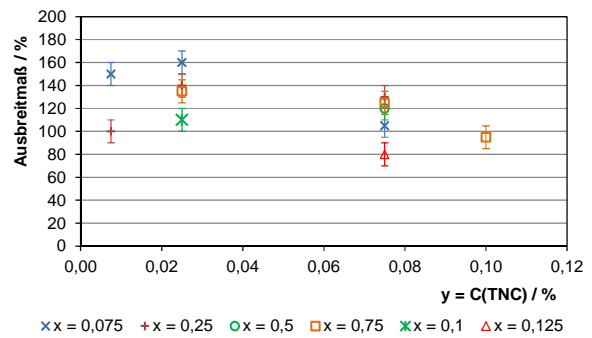


Diagramm 229: Einfluss des TNC-Gehaltes (y) auf das Ausbreitmaß des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

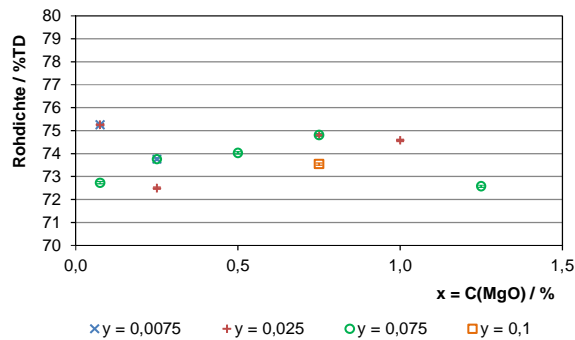


Diagramm 230: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Rohdichte des Testbetons bei unterschiedlichen TNC-Gehalten (y)

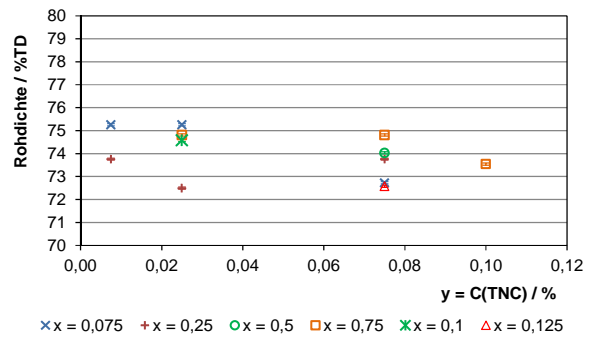


Diagramm 231: Einfluss des TNC-Gehaltes (y) auf die Rohdichte des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

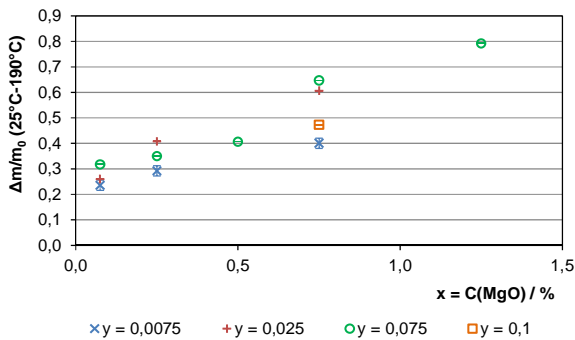


Diagramm 232: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 190°C bei unterschiedlichen TNC-Gehalten (y)

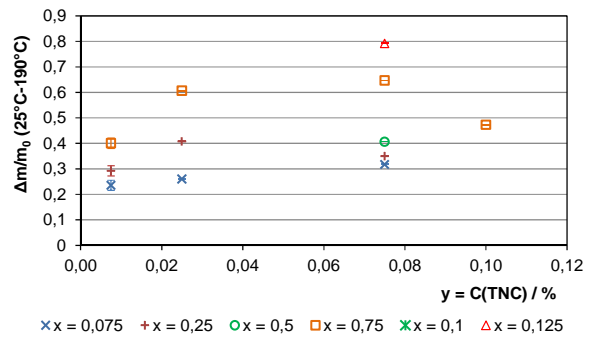


Diagramm 233: Einfluss des TNC-Gehaltes (y) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 190°C bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

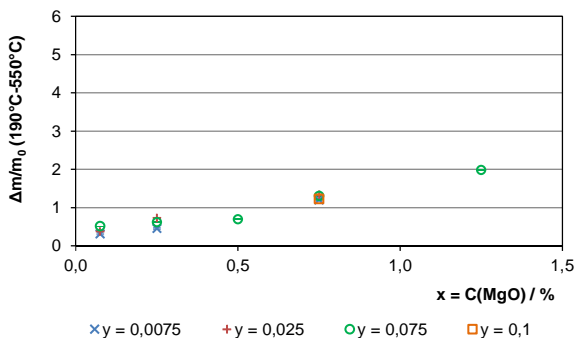


Diagramm 234: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 190°C - 550°C bei unterschiedlichen TNC-Gehalten (y)

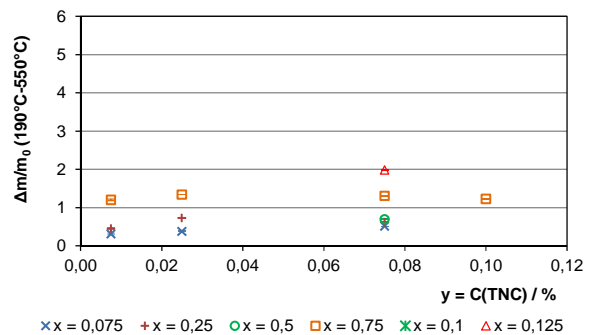


Diagramm 235: Einfluss des TNC-Gehaltes (y) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 190°C - 550°C bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

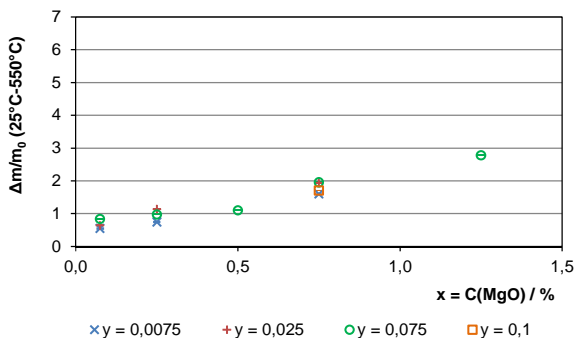


Diagramm 236: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 550°C bei unterschiedlichen TNC-Gehalten (y)

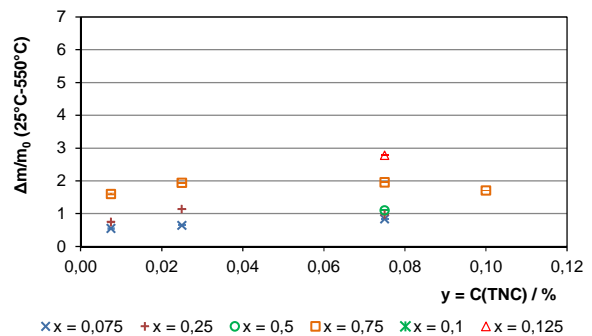


Diagramm 237: Einfluss des TNC-Gehaltes (y) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 550°C bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

## Diagramm 238 - Diagramm 251: Einfluss von Zitronensäure (ZS)

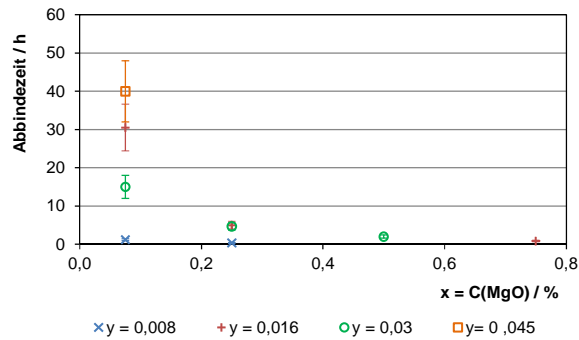


Diagramm 238: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Abbindezeit des Testbetons bei unterschiedlichen ZS-Gehalten (y)

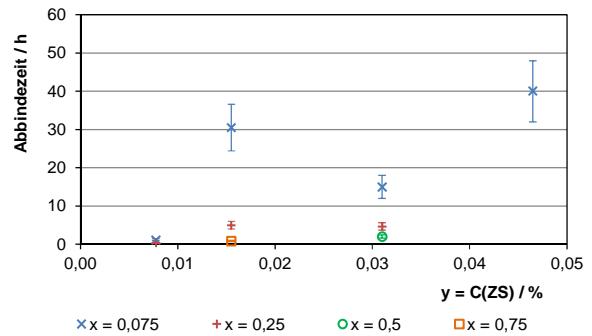


Diagramm 239: Einfluss des ZS-Gehaltes (y) auf die Abbindezeit des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

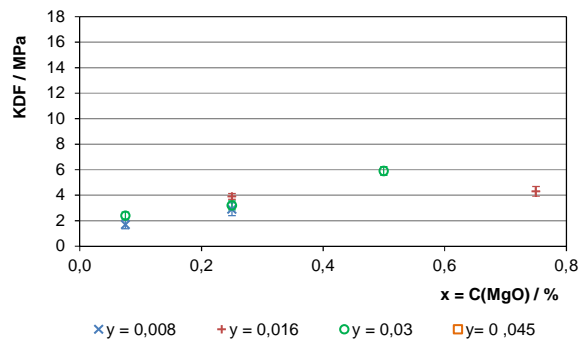


Diagramm 240: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Festigkeit des Testbetons bei unterschiedlichen ZS-Gehalten (y)

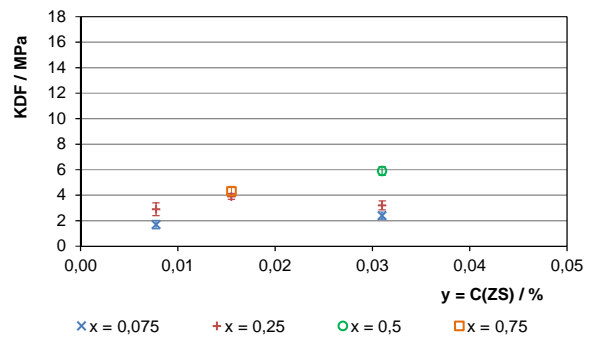


Diagramm 241: Einfluss des ZS-Gehaltes (y) auf die Festigkeit des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

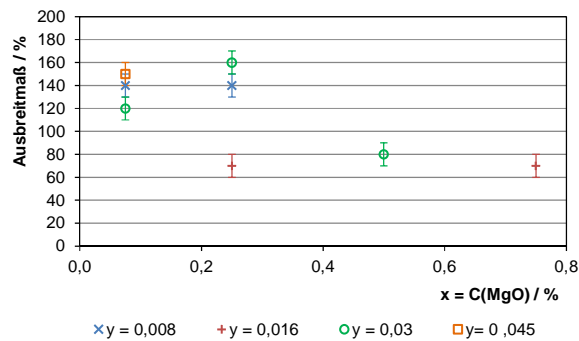


Diagramm 242: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf das Ausbreitmaß des Testbetons bei unterschiedlichen ZS-Gehalten (y)

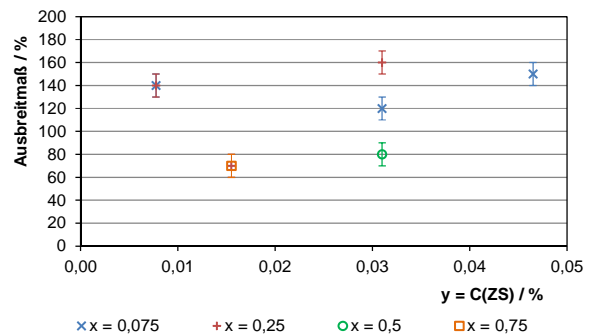


Diagramm 243: Einfluss des ZS-Gehaltes (y) auf das Ausbreitmaß des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

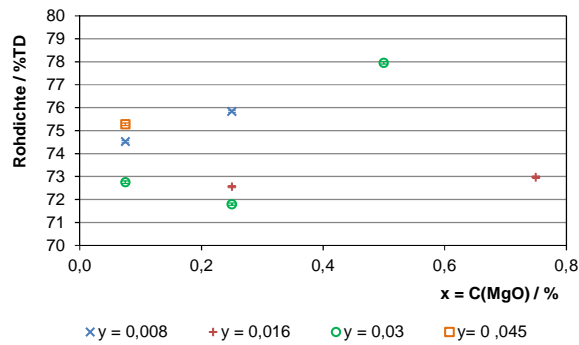


Diagramm 244: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Rohdichte des Testbetons bei unterschiedlichen ZS-Gehalten (y)

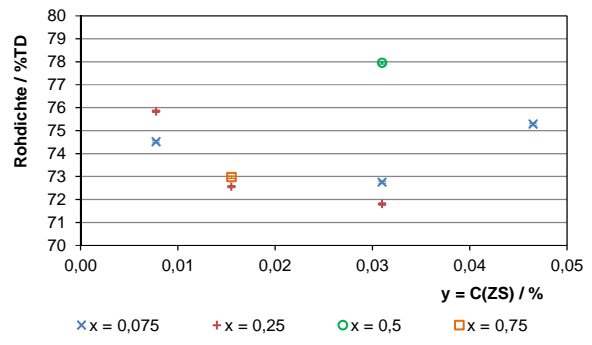


Diagramm 245: Einfluss des ZS-Gehaltes (y) auf die Rohdichte des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

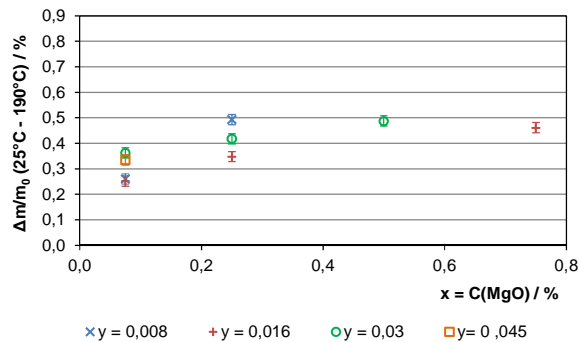


Diagramm 246: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 190°C bei unterschiedlichen ZS-Gehalten (y)

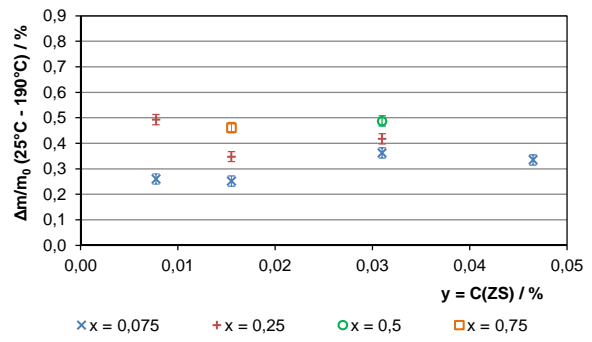


Diagramm 247: Einfluss des ZS-Gehaltes (y) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 190°C bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

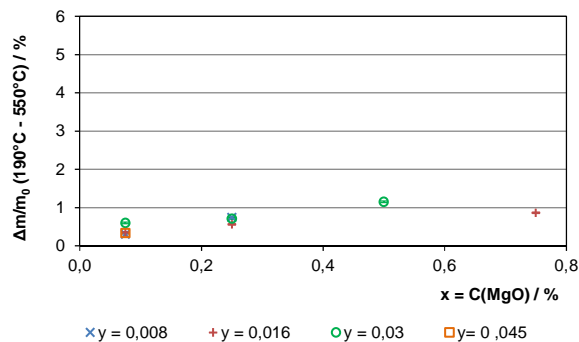


Diagramm 248: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 190°C - 550°C bei unterschiedlichen ZS-Gehalten (y)

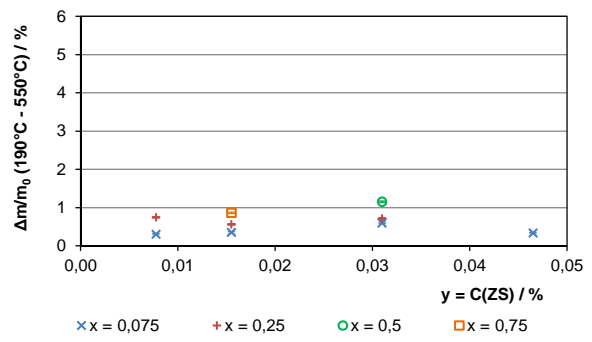


Diagramm 249: Einfluss des ZS-Gehaltes (y) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 190°C - 550°C bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

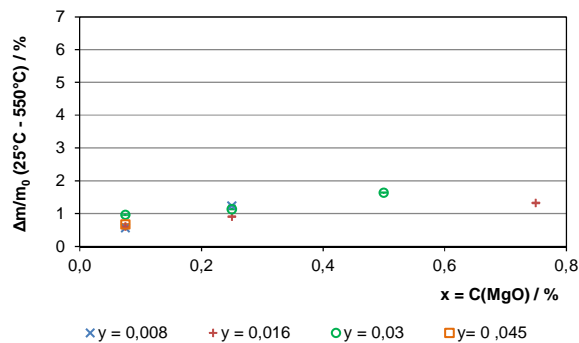


Diagramm 250: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 550°C bei unterschiedlichen ZS-Gehalten (y)

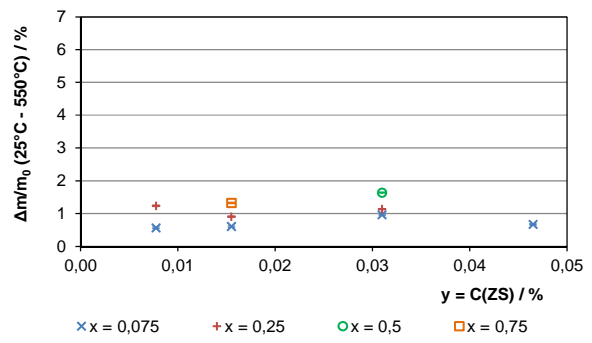


Diagramm 251: Einfluss des ZS-Gehaltes (y) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 550°C bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

## Diagramm 252 - Diagramm 265: Einfluss von Polyacrylsäureester (PAE1)

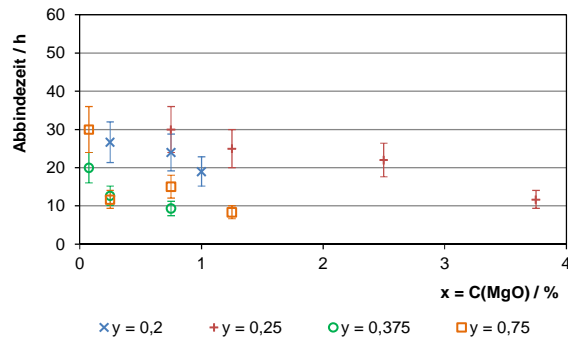


Diagramm 252: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Abbindezeit des Testbetons bei unterschiedlichen PAE1-Gehalten (y)

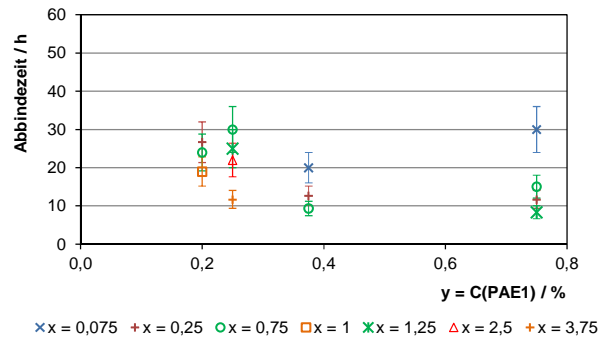


Diagramm 253: Einfluss des PAE1-Gehaltes (y) auf die Abbindezeit des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

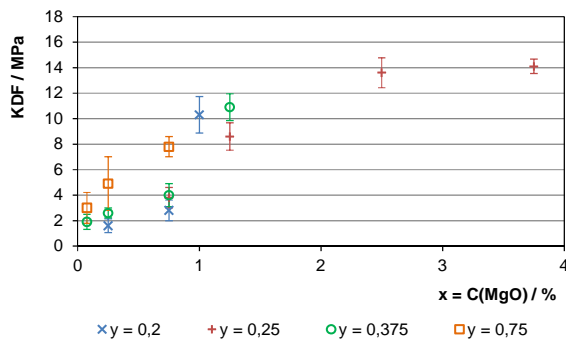


Diagramm 254: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Festigkeit des Testbetons bei unterschiedlichen PAE1-Gehalten (y)

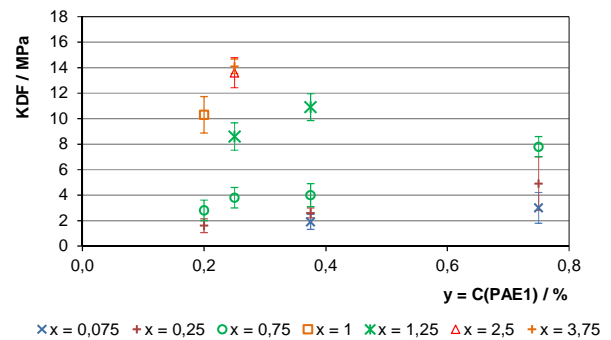


Diagramm 255: Einfluss des PAE1-Gehaltes (y) auf die Festigkeit des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

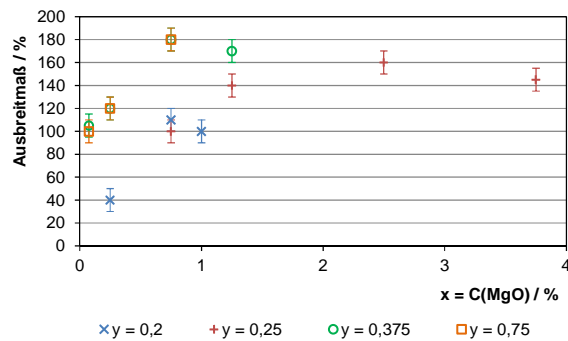


Diagramm 256: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf das Ausbreitmaß des Testbetons bei unterschiedlichen PAE1-Gehalten (y)

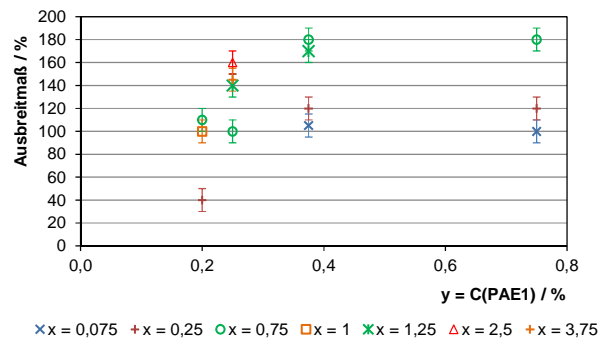


Diagramm 257: Einfluss des PAE1-Gehaltes (y) auf das Ausbreitmaß des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

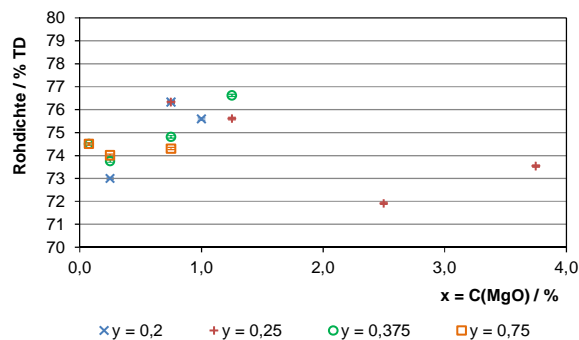


Diagramm 258: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Rohdichte des Testbetons bei unterschiedlichen PAE1-Gehalten (y)

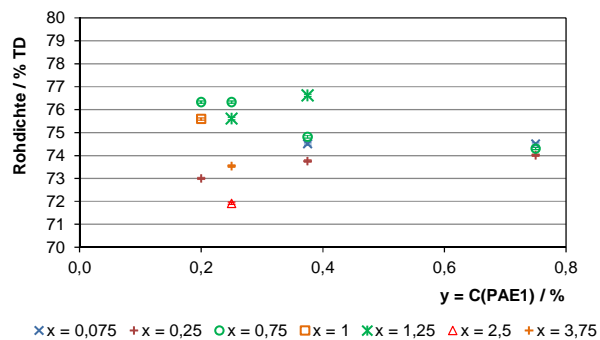


Diagramm 259: Einfluss des PAE1-Gehaltes (y) auf die Rohdichte des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

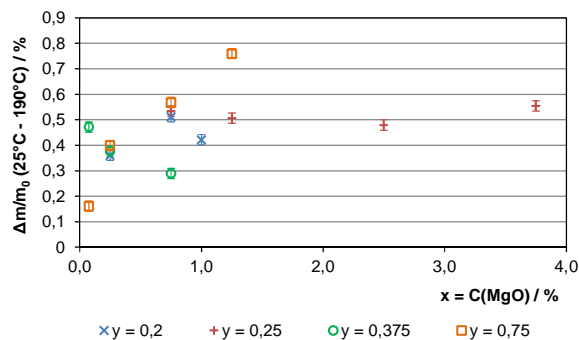


Diagramm 260: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 190°C bei unterschiedlichen PAE1-Gehalten (y)

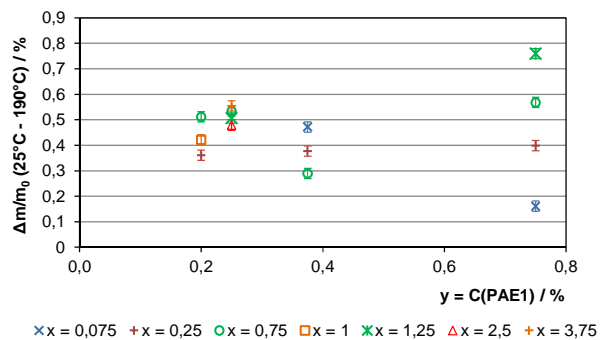


Diagramm 261: Einfluss des PAE1-Gehaltes (y) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 190°C bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

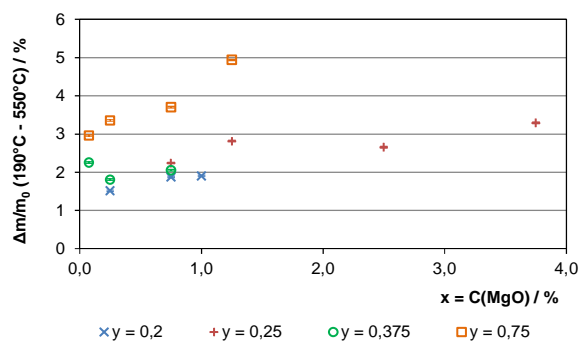


Diagramm 262: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 190°C - 550°C bei unterschiedlichen PAE1-Gehalten (y)

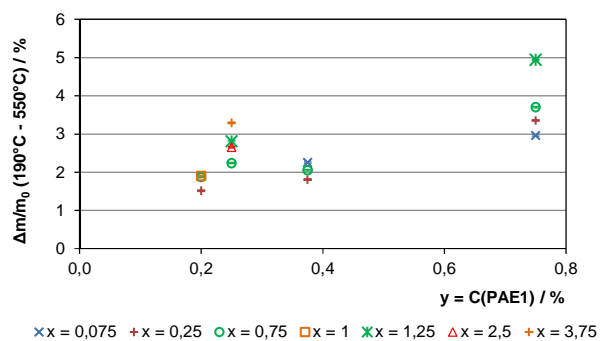


Diagramm 263: Einfluss des PAE1-Gehaltes (y) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 190°C - 550°C bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

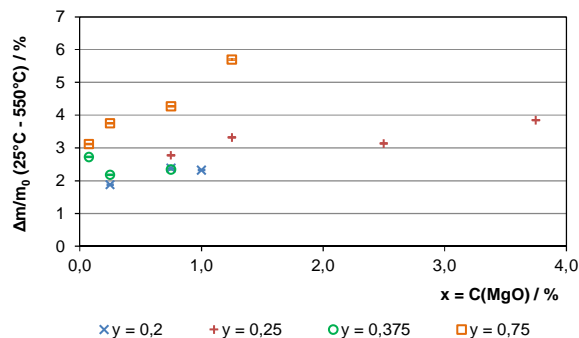


Diagramm 264: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 550°C bei unterschiedlichen PAE1-Gehalten (y)

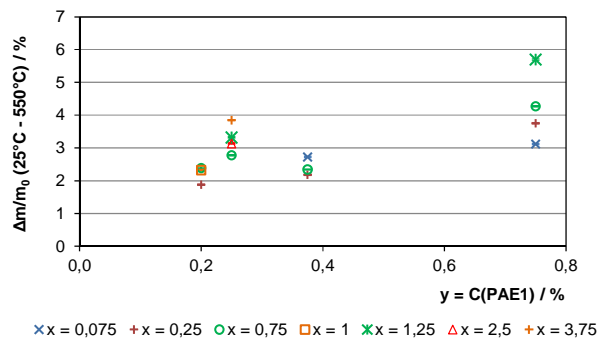


Diagramm 265: Einfluss des PAE1-Gehaltes (y) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 550°C bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)



## Diagramm 266 - Diagramm 279: Einfluss von Polyacrylsäureester (PAE2)

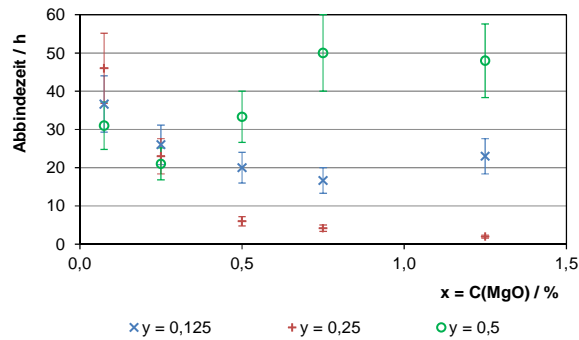


Diagramm 266: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Abbindezeit des Testbetons bei unterschiedlichen PAE2-Gehalten (y)

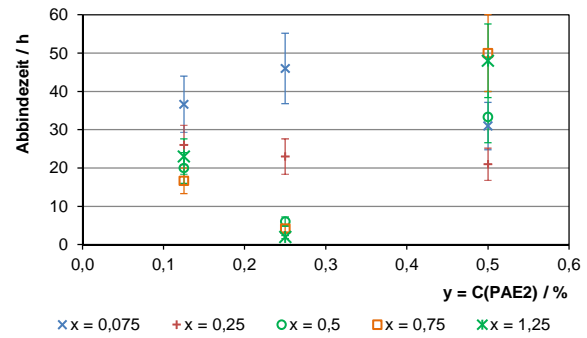


Diagramm 267: Einfluss des PAE2-Gehaltes (y) auf die Abbindezeit des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

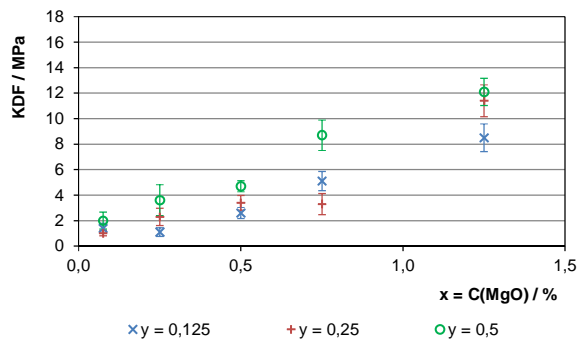


Diagramm 268: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Festigkeit des Testbetons bei unterschiedlichen PAE2-Gehalten (y)

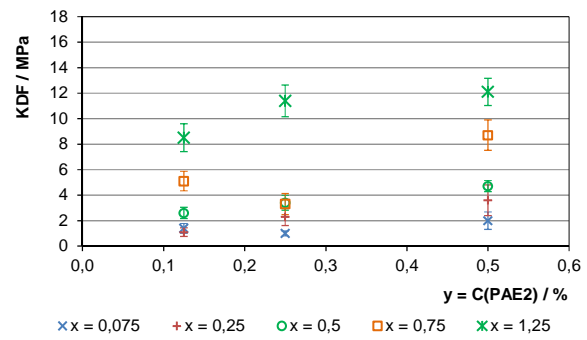


Diagramm 269: Einfluss des PAE2-Gehaltes (y) auf die Festigkeit des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

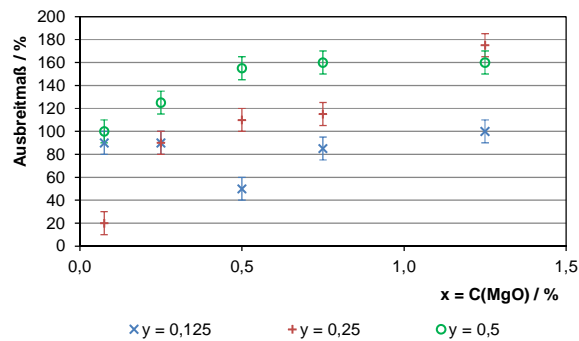


Diagramm 270: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf das Ausbreitmaß des Testbetons bei unterschiedlichen PAE2-Gehalten (y)

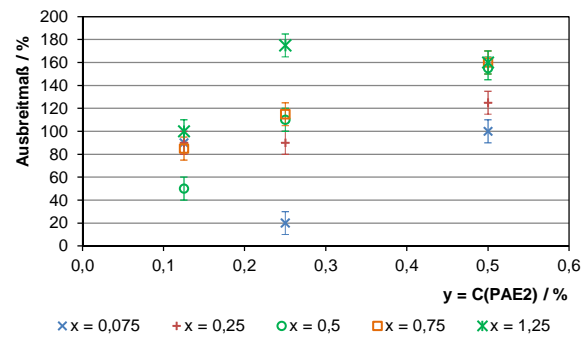


Diagramm 271: Einfluss des PAE2-Gehaltes (y) auf das Ausbreitmaß des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

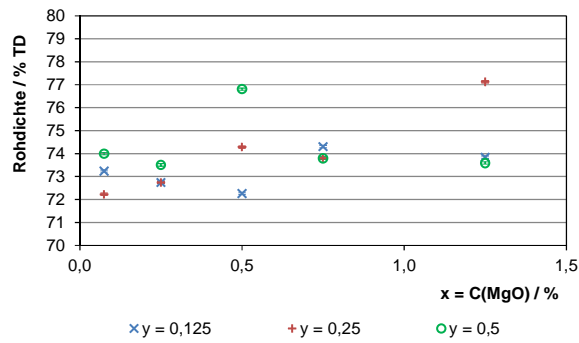


Diagramm 272: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Rohdichte des Testbetons bei unterschiedlichen PAE2-Gehalten (y)

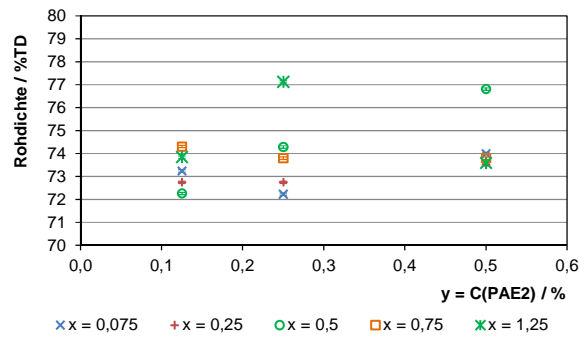


Diagramm 273: Einfluss des PAE2-Gehaltes (y) auf die Rohdichte des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

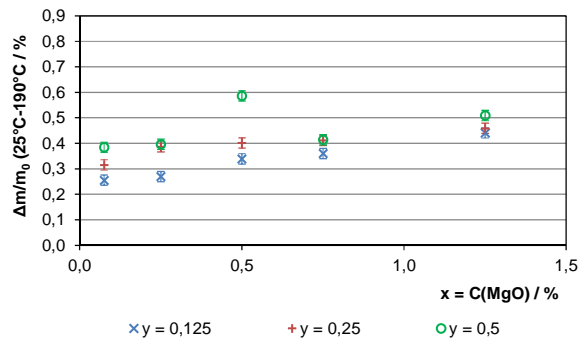


Diagramm 274: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 190°C bei unterschiedlichen PAE2-Gehalten (y)

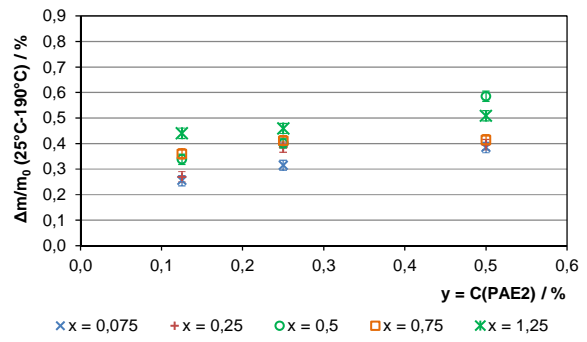


Diagramm 275: Einfluss des PAE2-Gehaltes (y) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 190°C bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

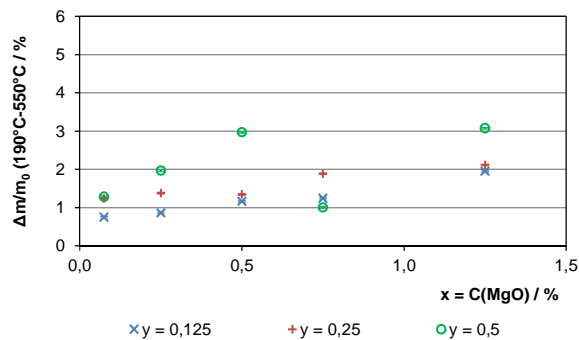


Diagramm 276: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 190°C - 550°C bei unterschiedlichen PAE2-Gehalten (y)

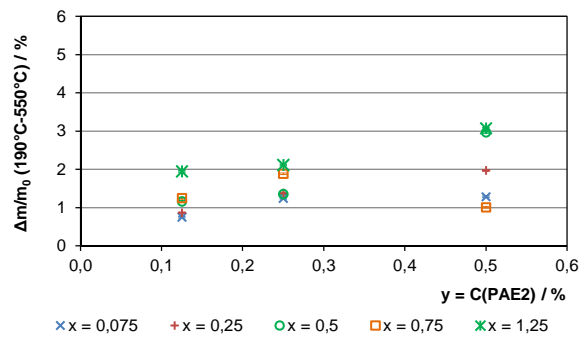


Diagramm 277: Einfluss des PAE2-Gehaltes (y) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 190°C - 550°C bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

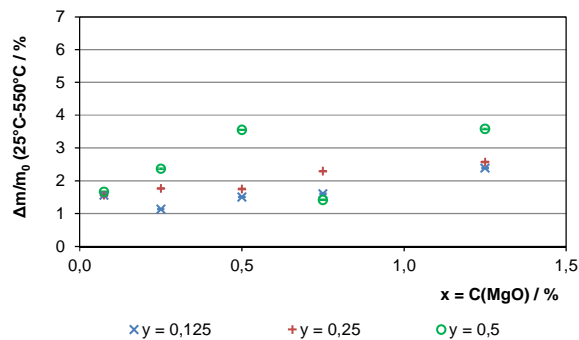


Diagramm 278: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 550°C bei unterschiedlichen PAE2-Gehalten (y)

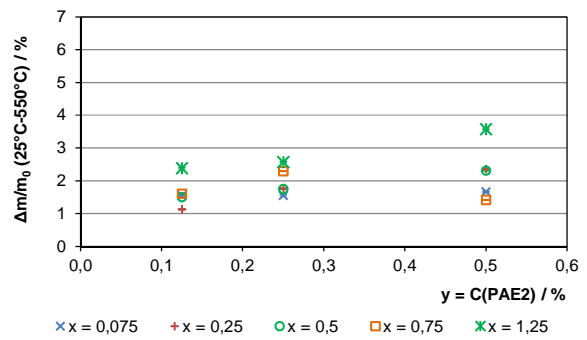


Diagramm 279: Einfluss des PAE2-Gehaltes (y) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 550°C bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

## Diagramm 280 - Diagramm 293: Einfluss von Polyacrylsäureester (PAE3)

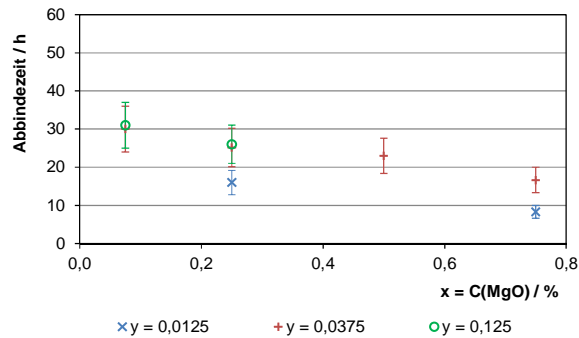


Diagramm 280: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Abbindezeit des Testbetons bei unterschiedlichen PAE3-Gehalten (y)

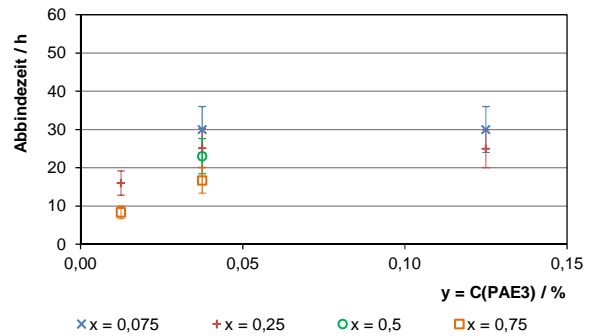


Diagramm 281: Einfluss des PAE3-Gehaltes (y) auf die Abbindezeit des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

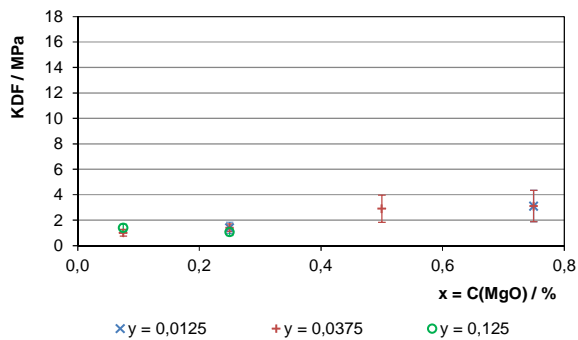


Diagramm 282: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Festigkeit des Testbetons bei unterschiedlichen PAE3-Gehalten (y)

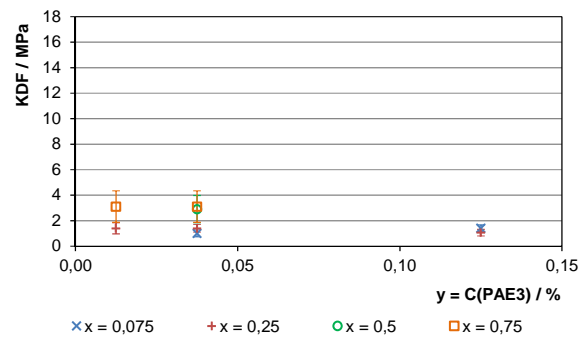


Diagramm 283: Einfluss des PAE3-Gehaltes (y) auf die Festigkeit des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

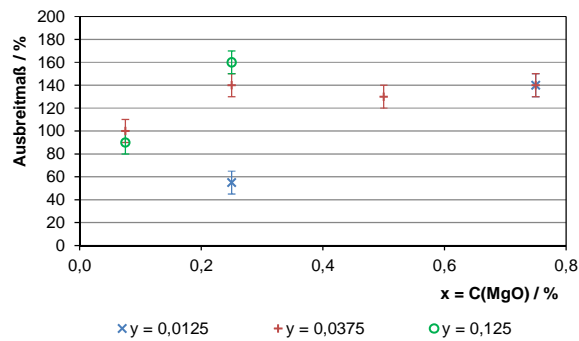


Diagramm 284: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf das Ausbreitmaß des Testbetons bei unterschiedlichen PAE3-Gehalten (y)

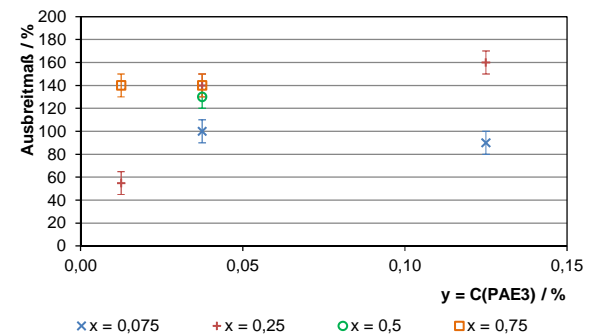


Diagramm 285: Einfluss des PAE3-Gehaltes (y) auf das Ausbreitmaß des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

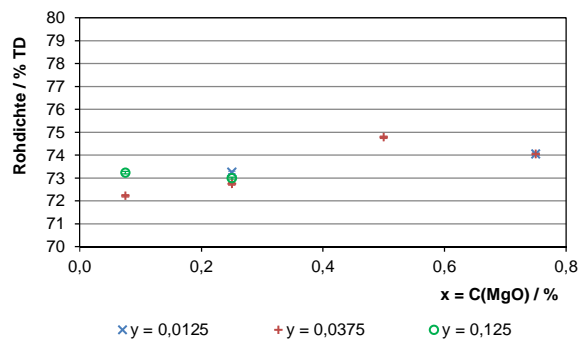


Diagramm 286: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf die Rohdichte des Testbetons bei unterschiedlichen PAE3-Gehalten (y)

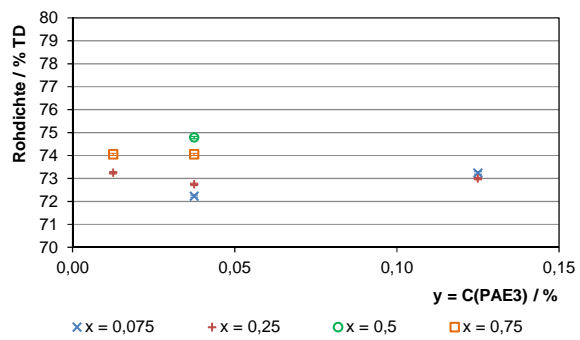


Diagramm 287: Einfluss des PAE3-Gehaltes (y) auf die Rohdichte des Testbetons bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

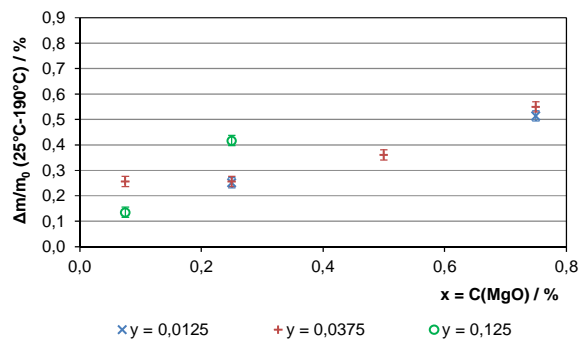


Diagramm 288: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 190°C bei unterschiedlichen PAE3-Gehalten (y)

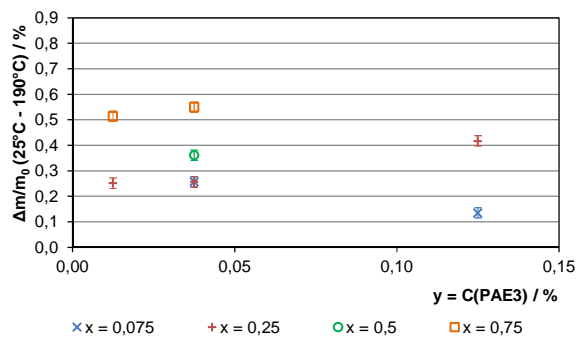


Diagramm 289: Einfluss des PAE3-Gehaltes (y) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 190°C bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

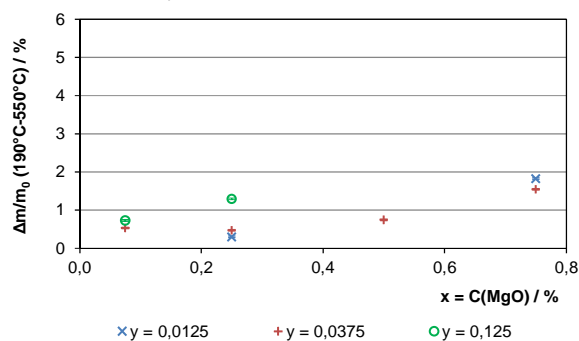


Diagramm 290: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 190°C - 550°C bei unterschiedlichen PAE3-Gehalten (y)

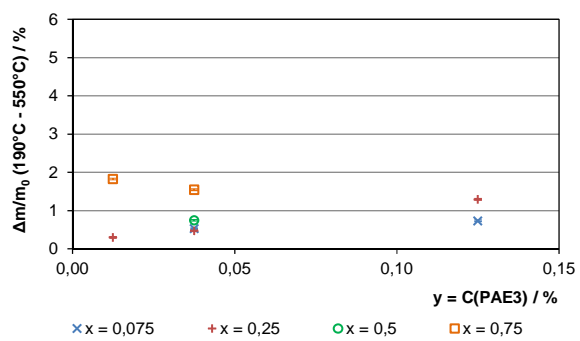


Diagramm 291: Einfluss des PAE3-Gehaltes (y) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 190°C - 550°C bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

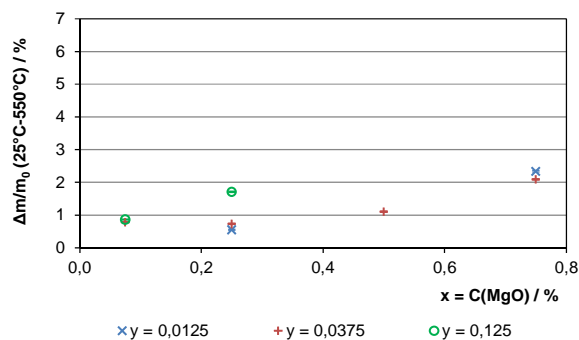


Diagramm 292: Einfluss des MgO-Gehaltes (x) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 550°C bei unterschiedlichen PAE3-Gehalten (y)

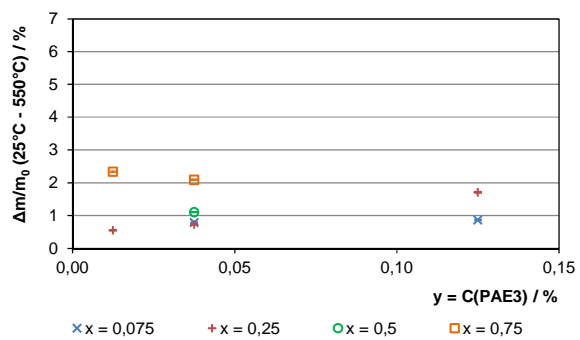


Diagramm 293: Einfluss des PAE3-Gehaltes (y) auf den Masseverlust (TGA) der hydratisierten Binderleime im Temperaturbereich von 25°C - 550°C bei unterschiedlichen MgO-Gehalten (x)

## 6.6. Anhang zu Kapitel 4.2.1.

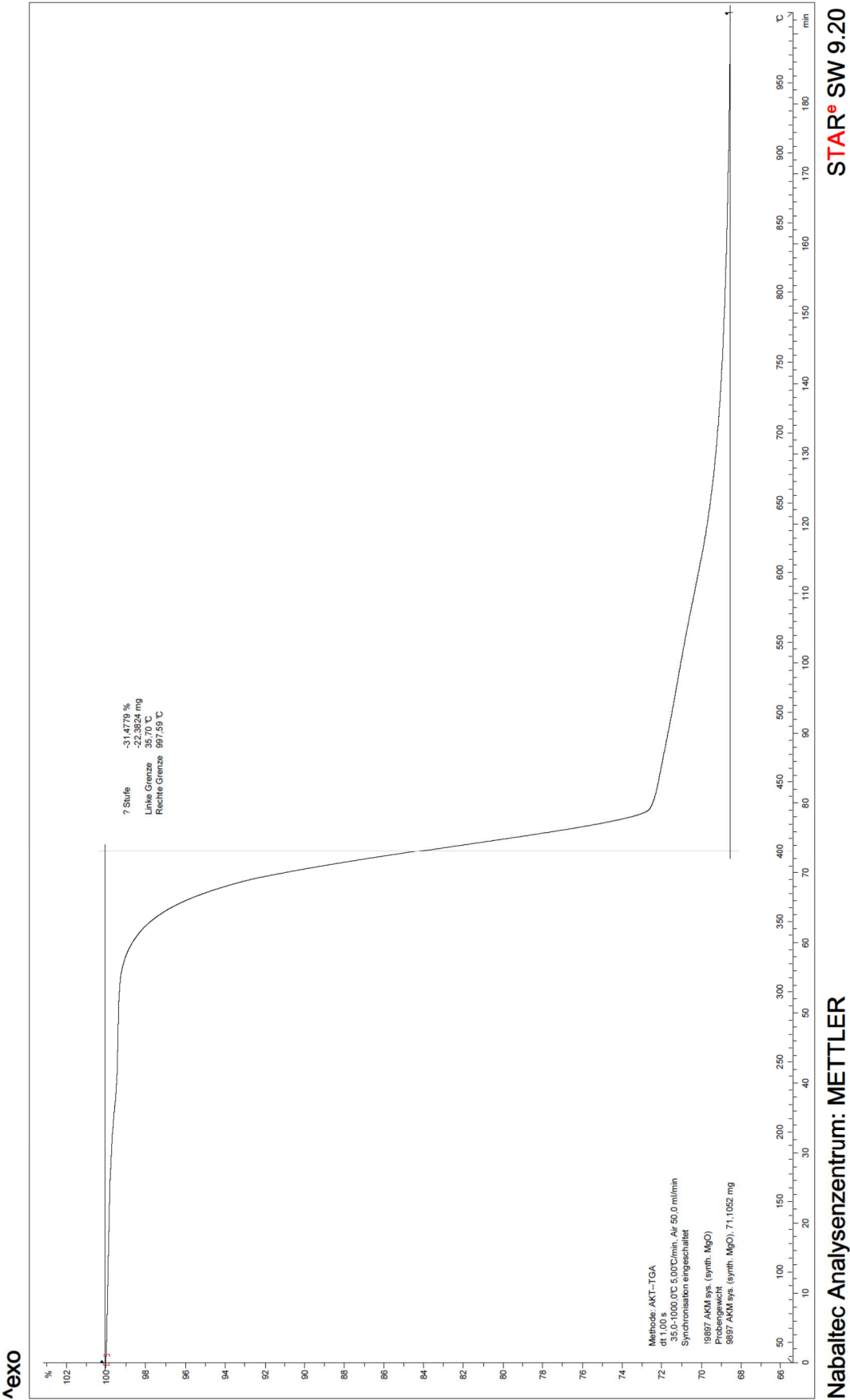
Tabelle 70: Chemische und physikalische Analyse der kommerziell verfügbaren Ausgangsstoffe

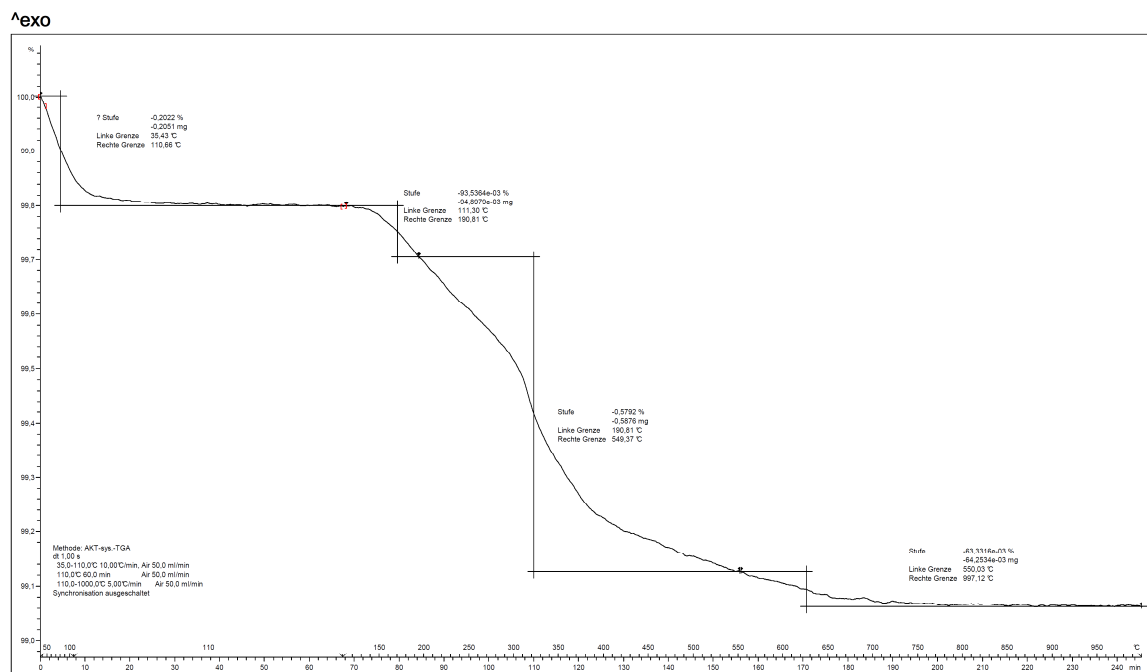
<u>Analyse</u>	<u>Kommerzielle Ausgangsstoffe</u>	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO caust
	RTE 3	NDM 99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / %	99,38	0,09
SiO <sub>2</sub> / %	0,03	0,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / %	0,02	0,47
Na <sub>2</sub> O / %	0,07	<0,03
CaO / %	0,02	0,79
MgO / %	0,01	95,80
Glühverlust (20-1000°C) / %	0,48	2,47
Cl <sup>-</sup> / %	<0,001	0,42
(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> / %	0,06	0,59
(BO <sub>3</sub> ) <sup>3-</sup> / %	n.b.	0,014
D <sub>10</sub> / μm	0,22	0,70
D <sub>50</sub> / μm	0,79	3,30
D <sub>90</sub> / μm	2,54	10,30
spezifische Oberfläche (Cilas) / m <sup>2</sup> /g	3,30	1,20
spezifische Oberfläche (BET) / m <sup>2</sup> /g	7,30	14,00

Tabelle 71: Chemische und physikalische Analyse der synthetischen Ausgangsstoffe

<b>Analyse</b>	<b><u>Synthetische Ausgangsstoffe</u></b>				
	MgO				
	500°C	700°C	900°C	1000°C	1100°C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / %	0,04				
SiO <sub>2</sub> / %	<0,01				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / %	<0,01				
Na <sub>2</sub> O / %	<0,03				
CaO / %	0,09				
MgO / %	95,30	97,70	98,80	98,60	99,60
Glühverlust (20-1000°C) / %	4,43	2,11	1,09	1,15	0,21
Cl <sup>-</sup> / %	0,03				
(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> / %	0,2				
(BO <sub>3</sub> ) <sup>3-</sup> / %	0,019				
D <sub>10</sub> / μm	1,25	1,18	1,23	1,20	1,20
D <sub>50</sub> / μm	5,82	5,37	5,38	5,20	6,57
D <sub>90</sub> / μm	19,10	16,60	16,59	16,10	15,70
spezifische Oberfläche (Cilas) / m <sup>2</sup> /g	0,69	0,73	0,68	0,71	0,64
spezifische Oberfläche (BET) / m <sup>2</sup> /g	99,50	30,50	12,60	4,10	2,28

Diagramm 294: TGA von Magnesiumhydroxid (Magnesia 725, Magnesia GmbH)

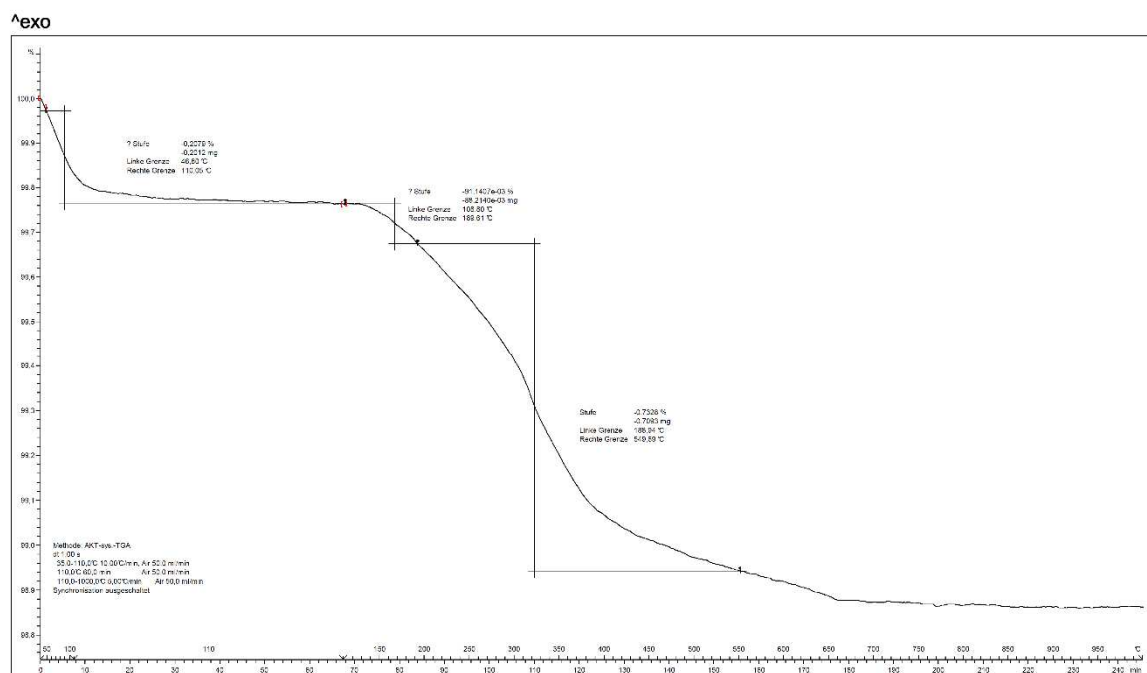




Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 295: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,0 %, kalziniert bei 500°C

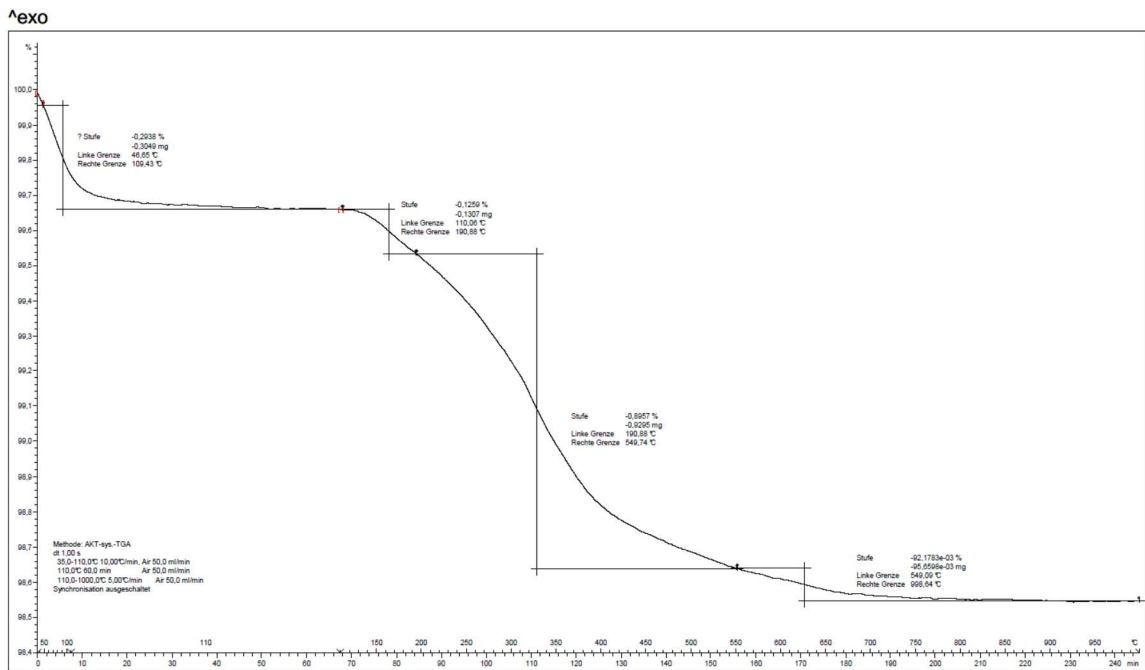


Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 296: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,05 %, kalziniert bei 500°C

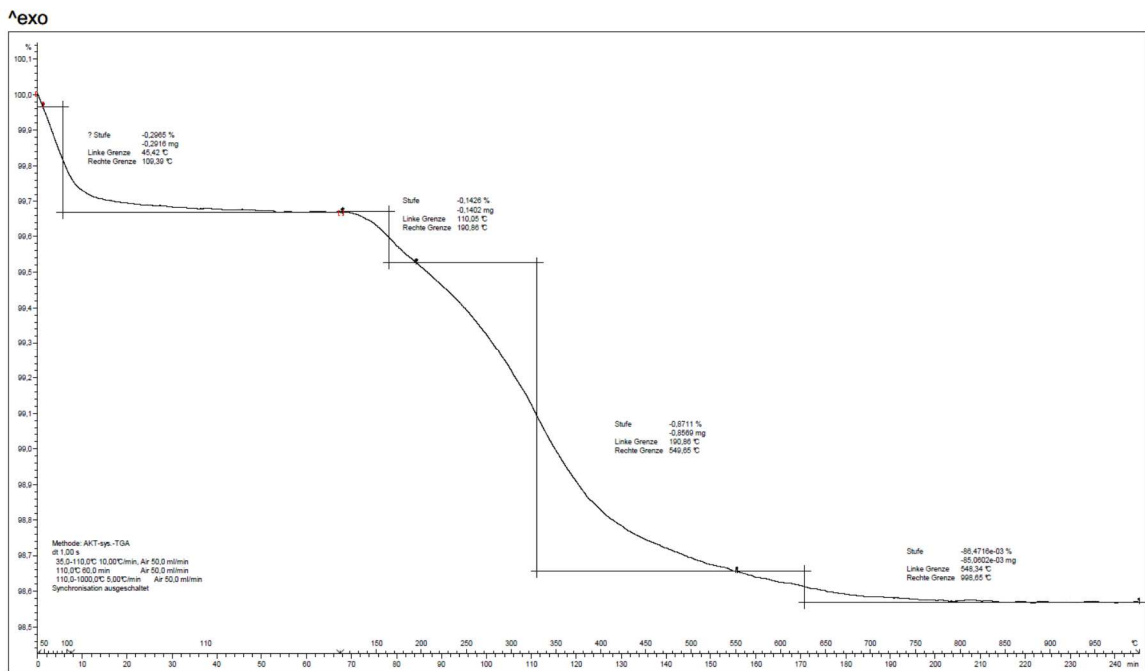




Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

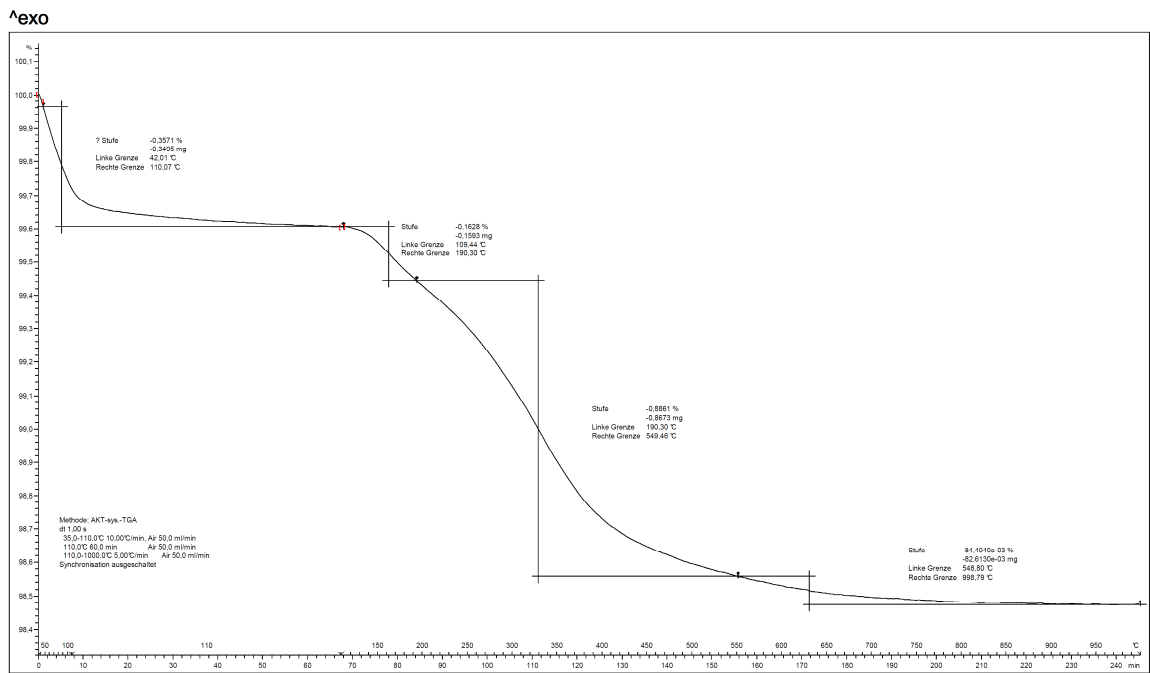
Diagramm 297: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,1 %, kalziniert bei 500°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

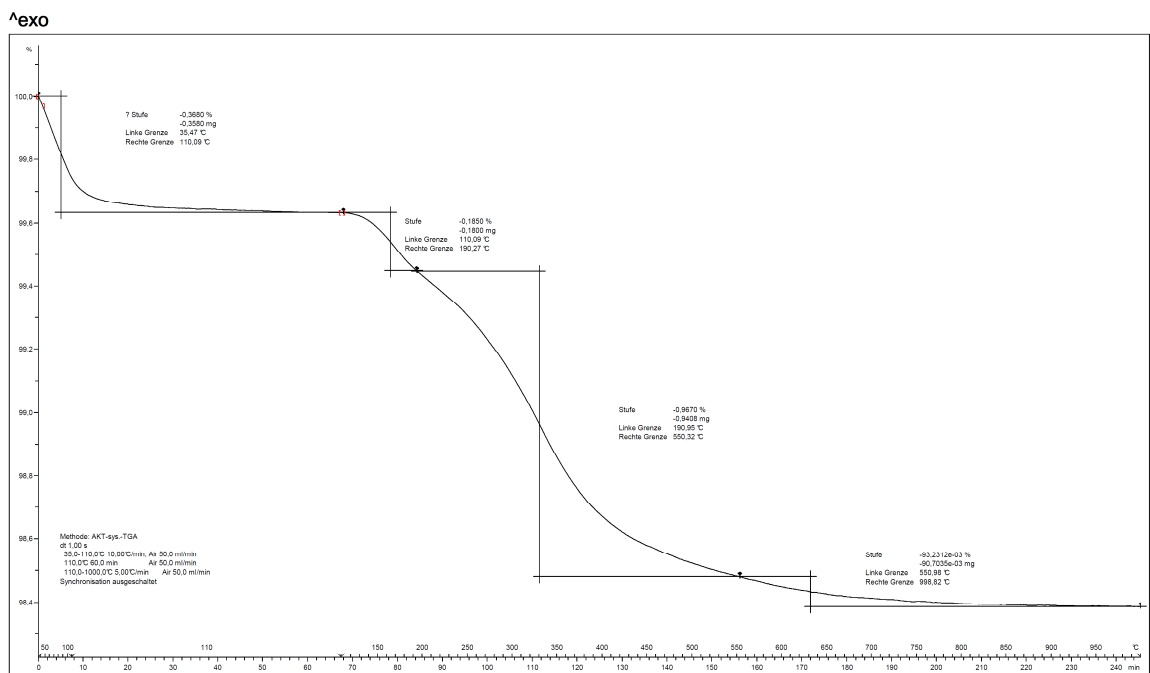
Diagramm 298: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,25 %, kalziniert bei 500°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

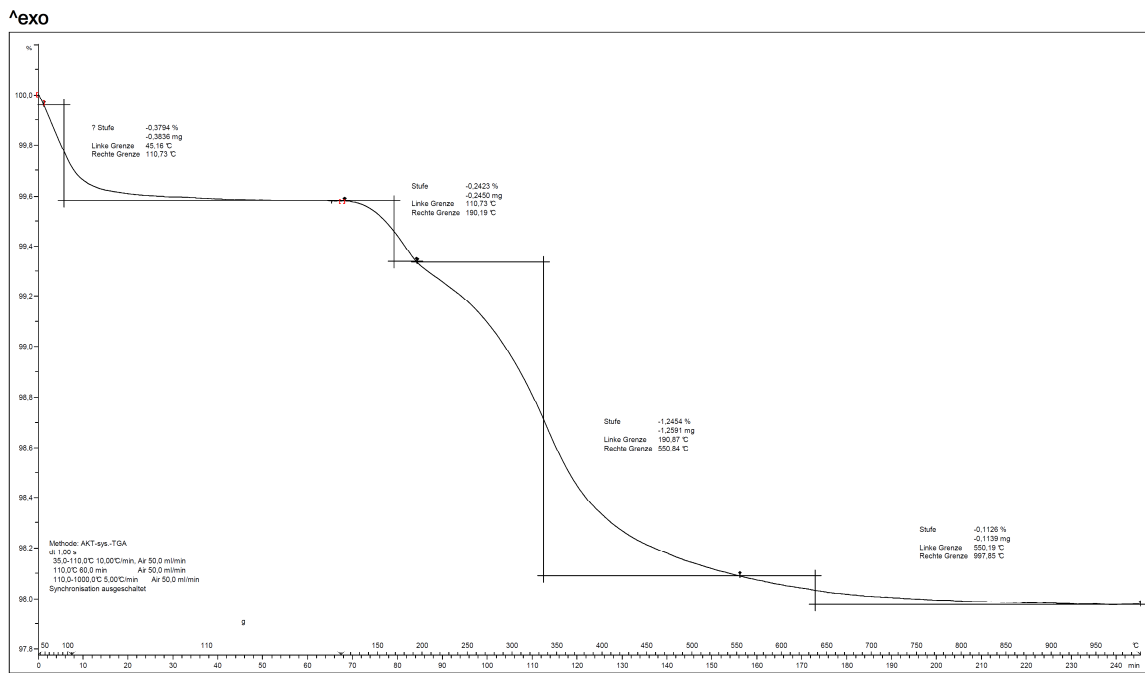
Diagramm 299: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,5 %, kalziniert bei 500°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

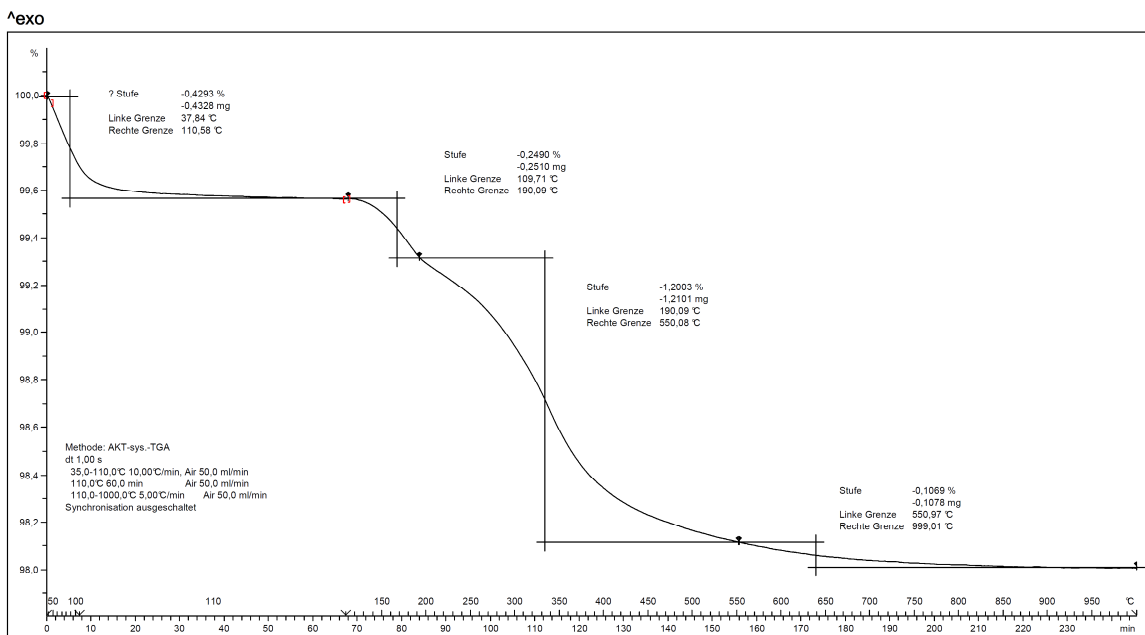
Diagramm 300: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 1,0 %, kalziniert bei 500°C



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

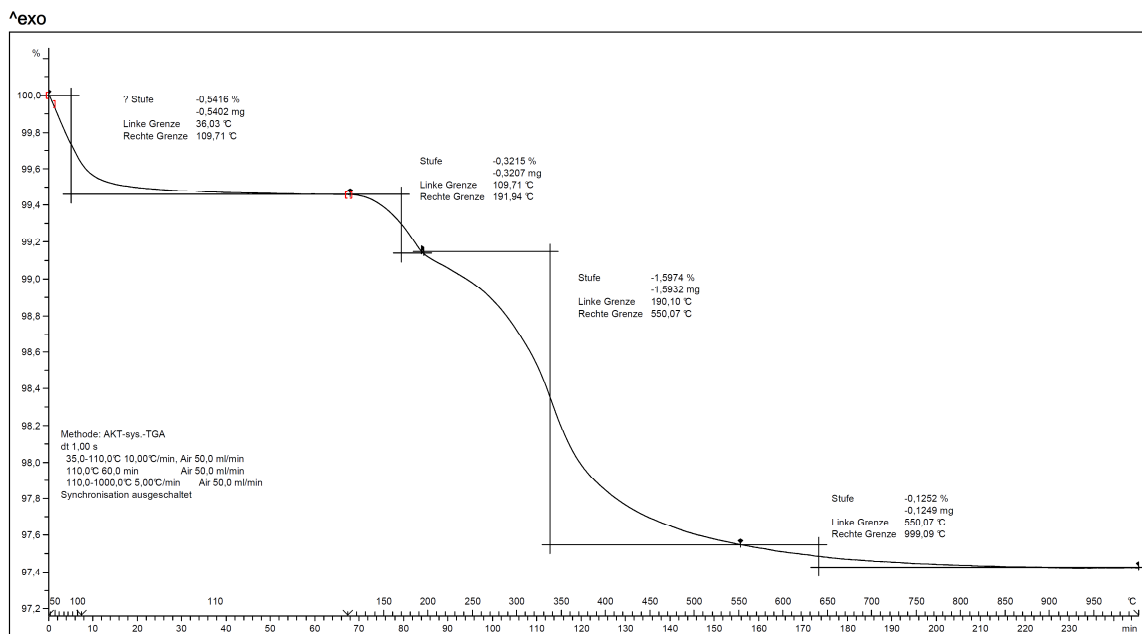
Diagramm 301: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 1,5 %, kalziniert bei 500°C



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

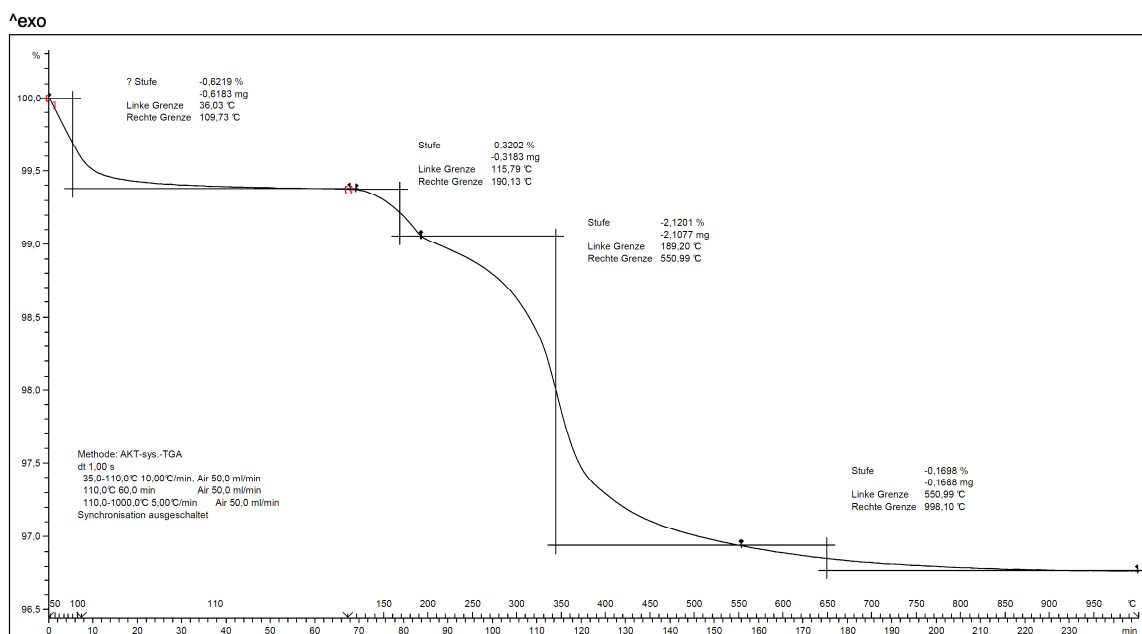
Diagramm 302: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 2,0 %, kalziniert bei 500°C



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

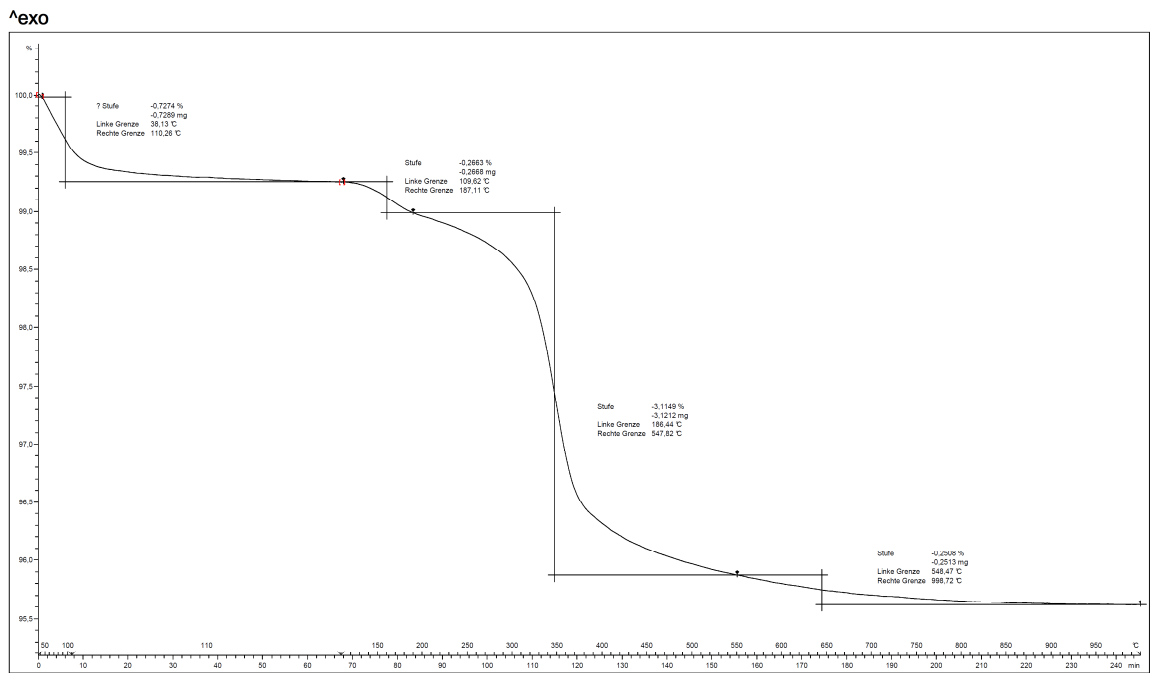
Diagramm 303: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 3,0 %, kalziniert bei 500°C



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

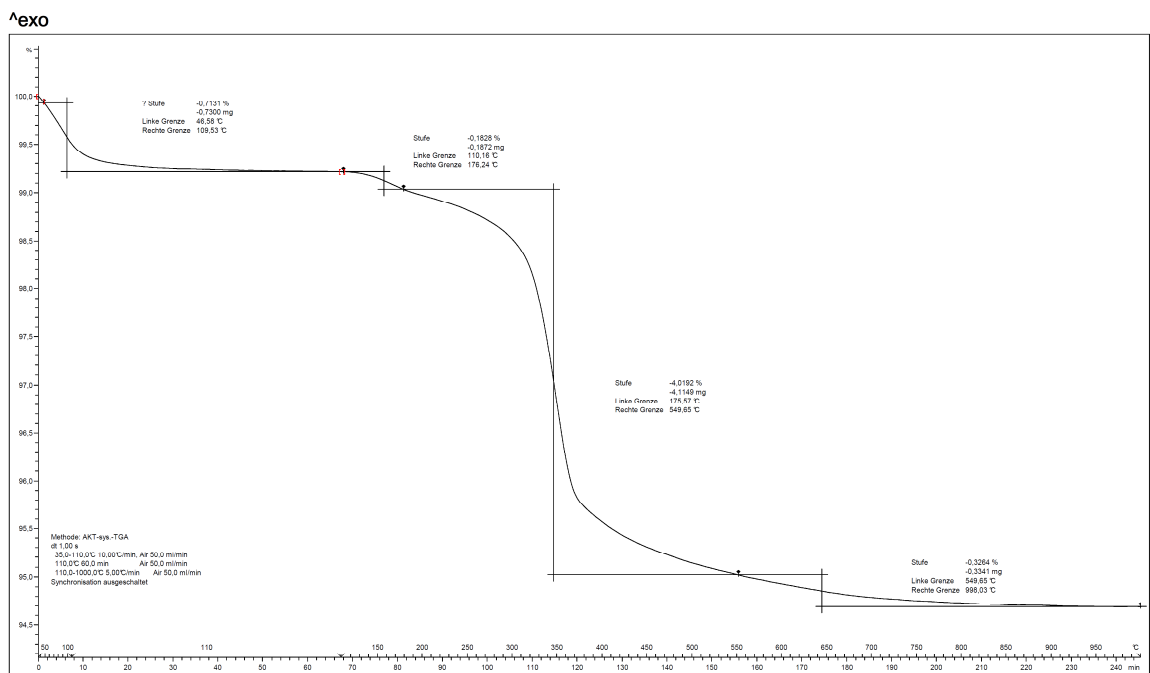
Diagramm 304: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 4,0 %, kalziniert bei 500°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

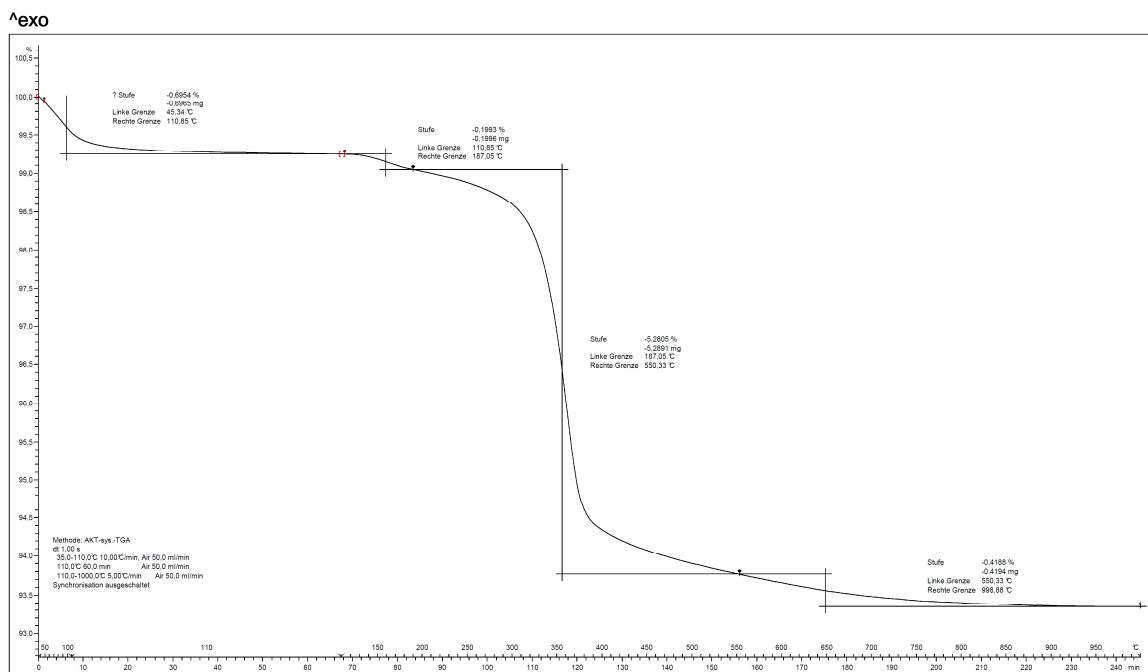
Diagramm 305: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 6,0 %, kalziniert bei 500°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

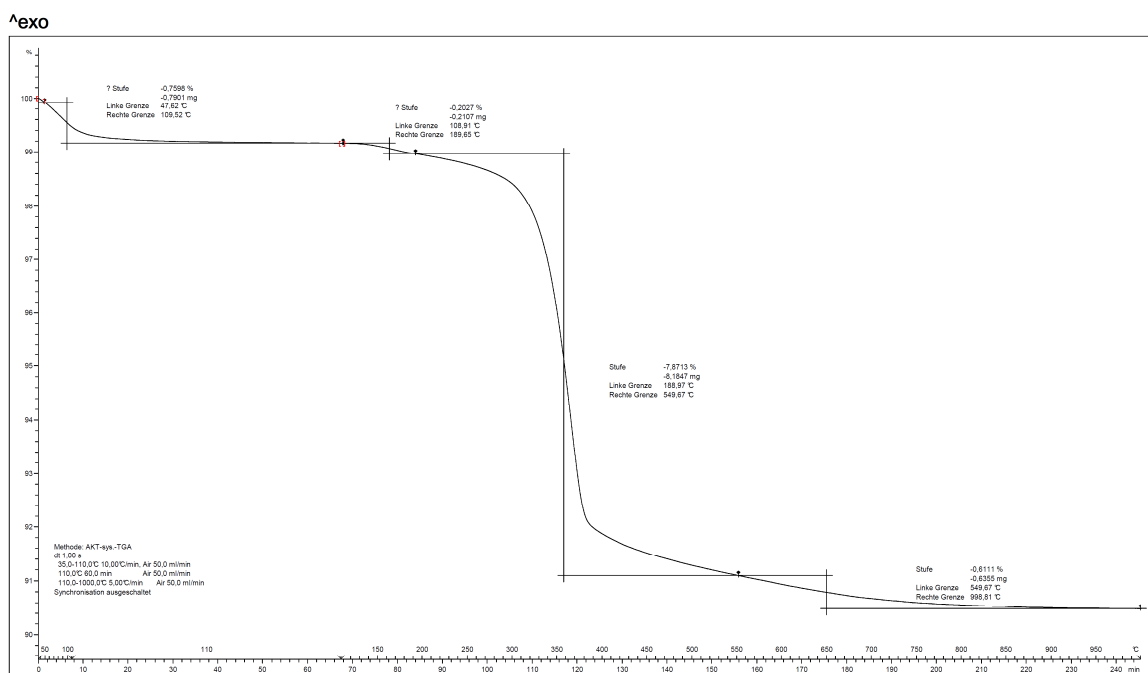
Diagramm 306: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 8,0 %, kalziniert bei 500°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

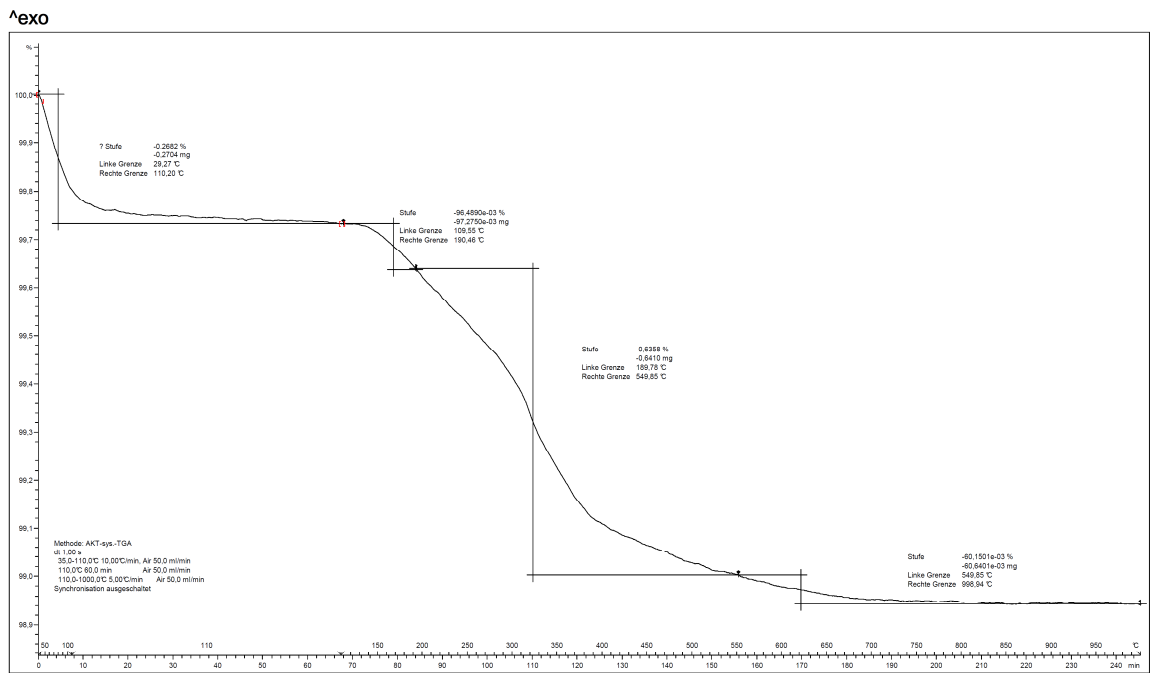
Diagramm 307: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 12,0 %, kalziniert bei 500°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

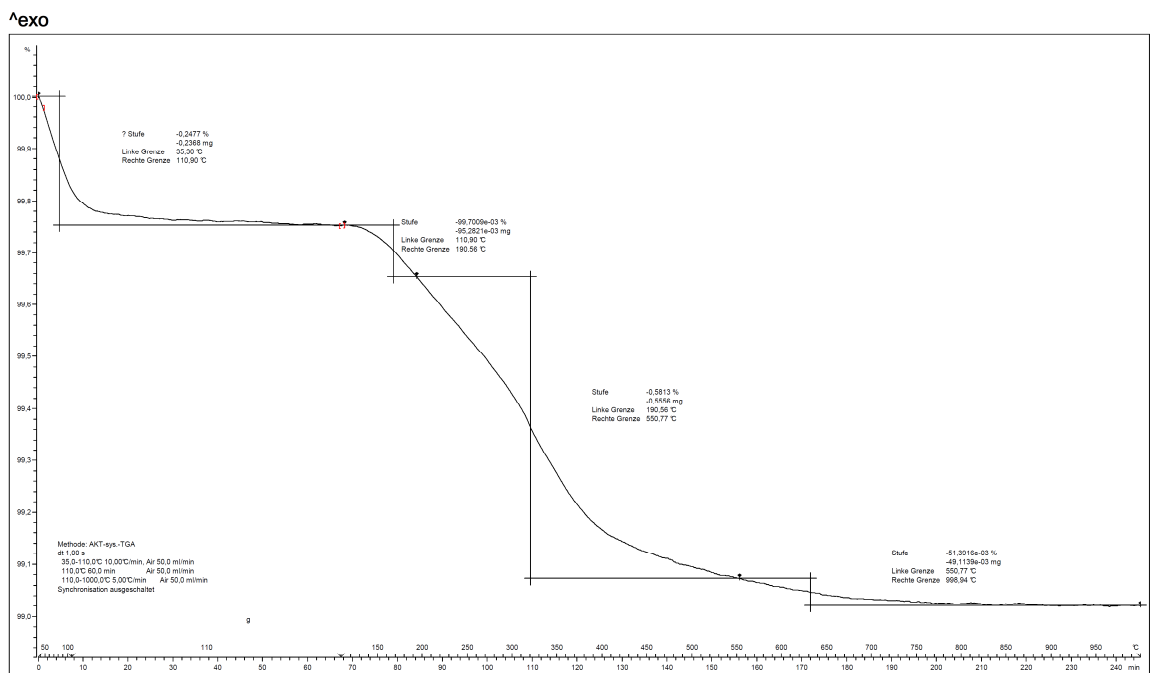
Diagramm 308: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 20,0 %, kalziniert bei 500°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

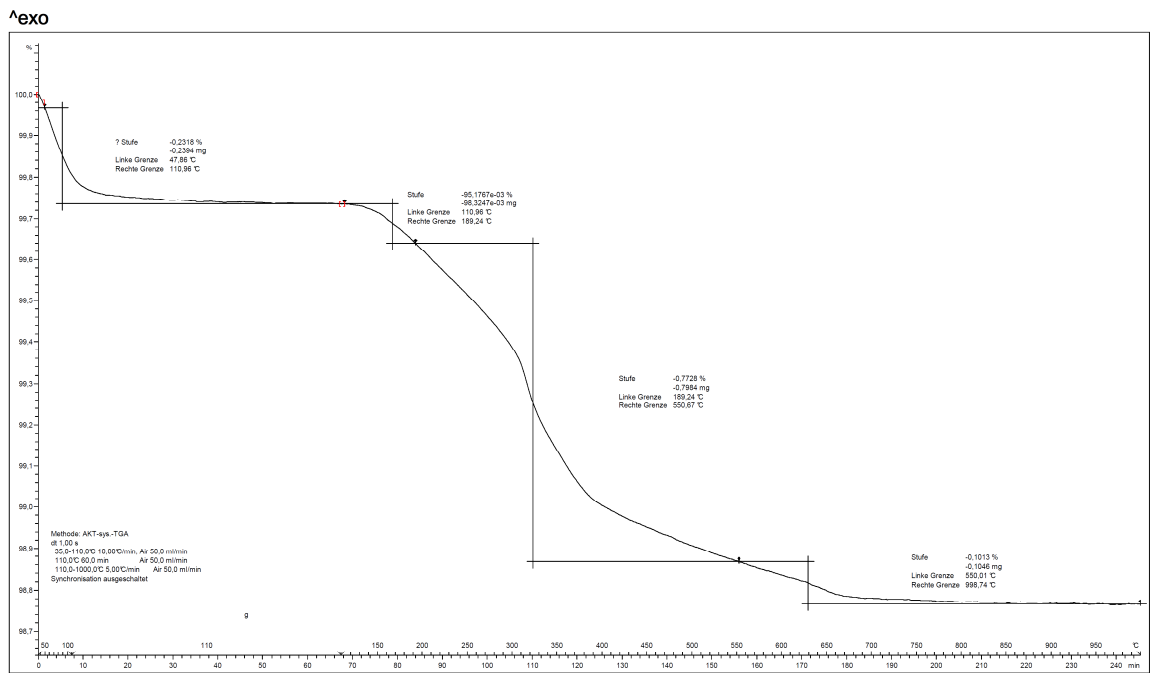
Diagramm 309: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,0 %, kalzinert bei 700°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

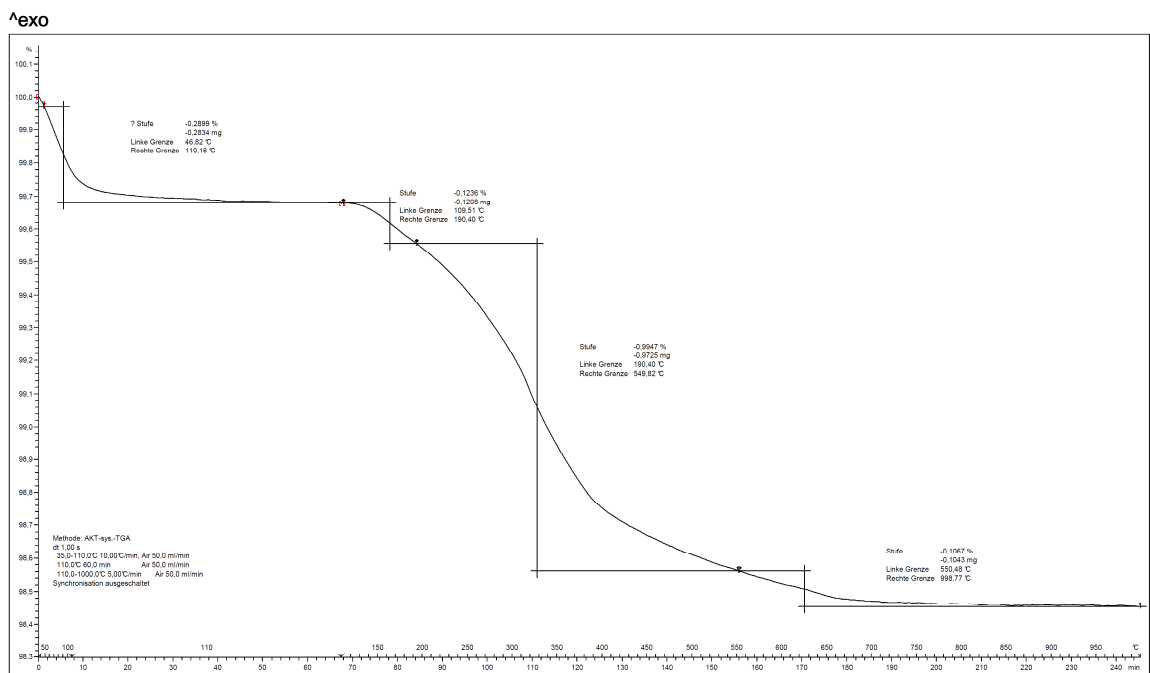
Diagramm 310: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,05 %, kalzinert bei 700°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 311: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,1 %, kalziniert bei 700°C

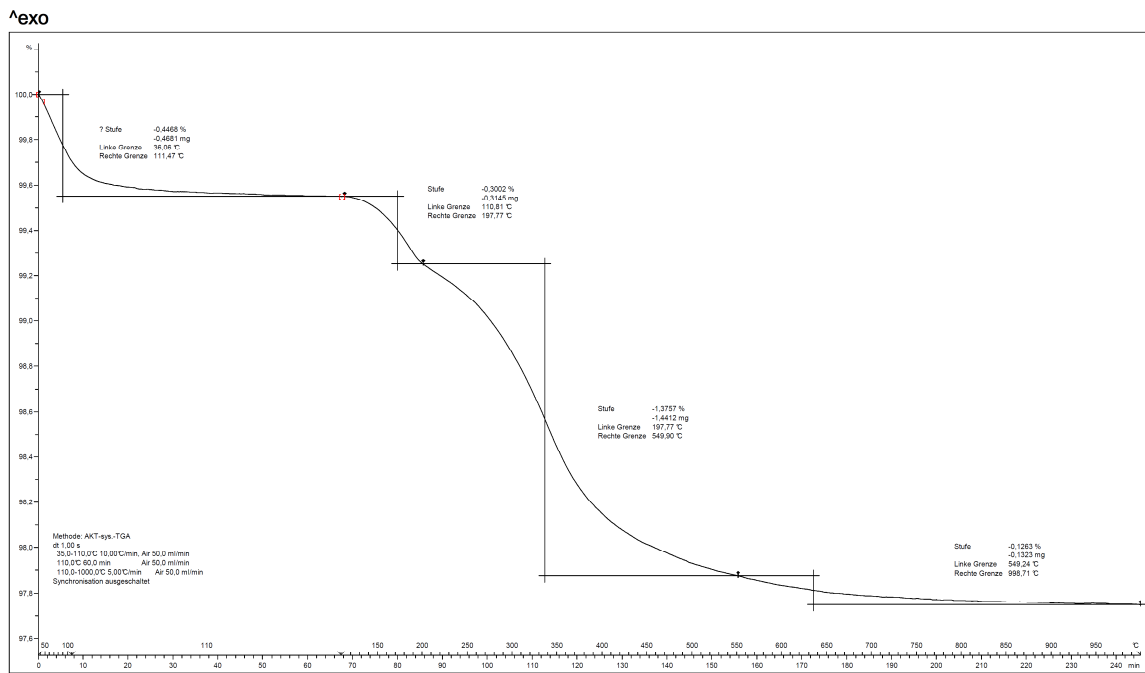


Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 312: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,25 %, kalziniert bei 700°C

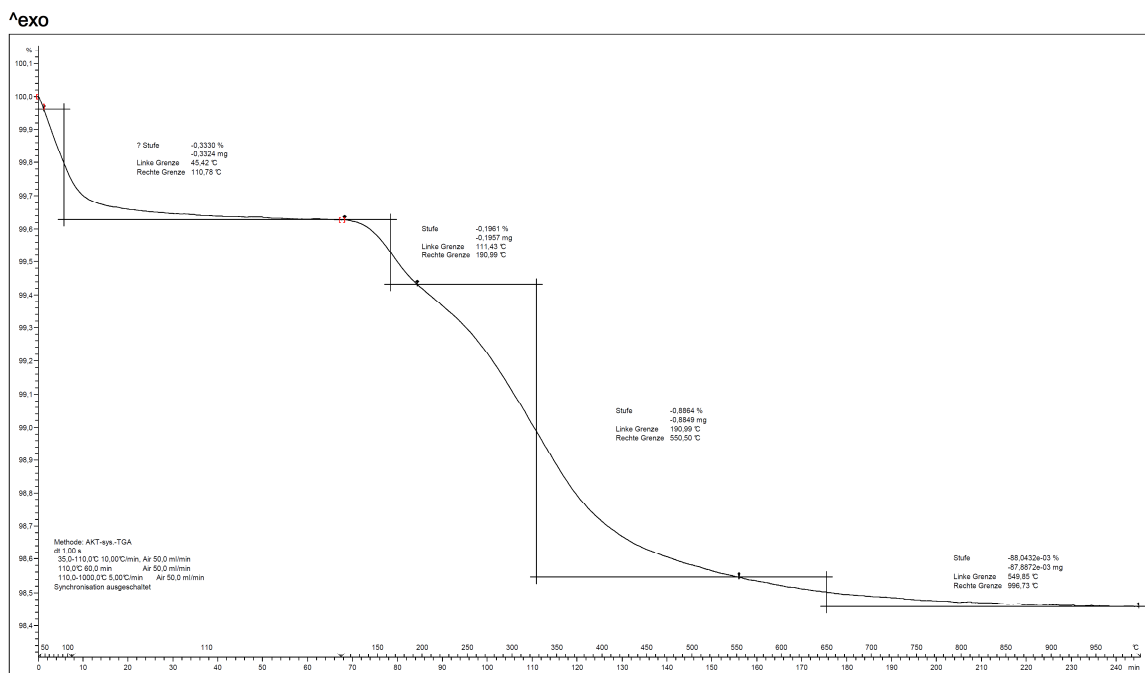




Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

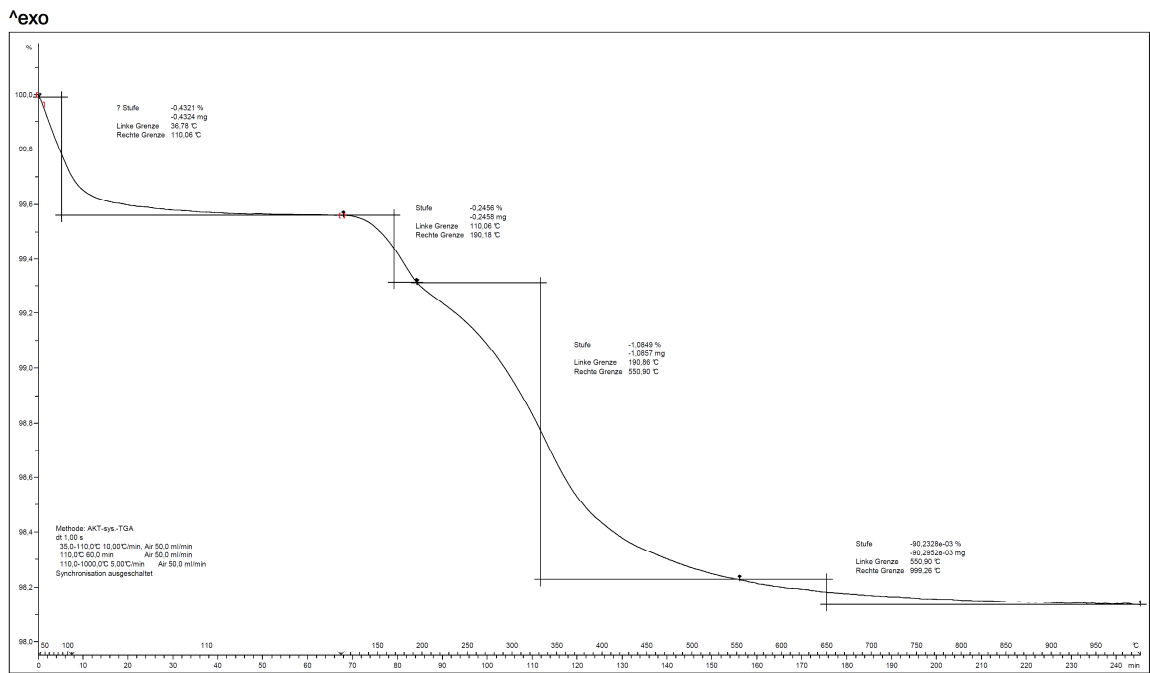
Diagramm 313: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,5 %, kalziniert bei 700°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

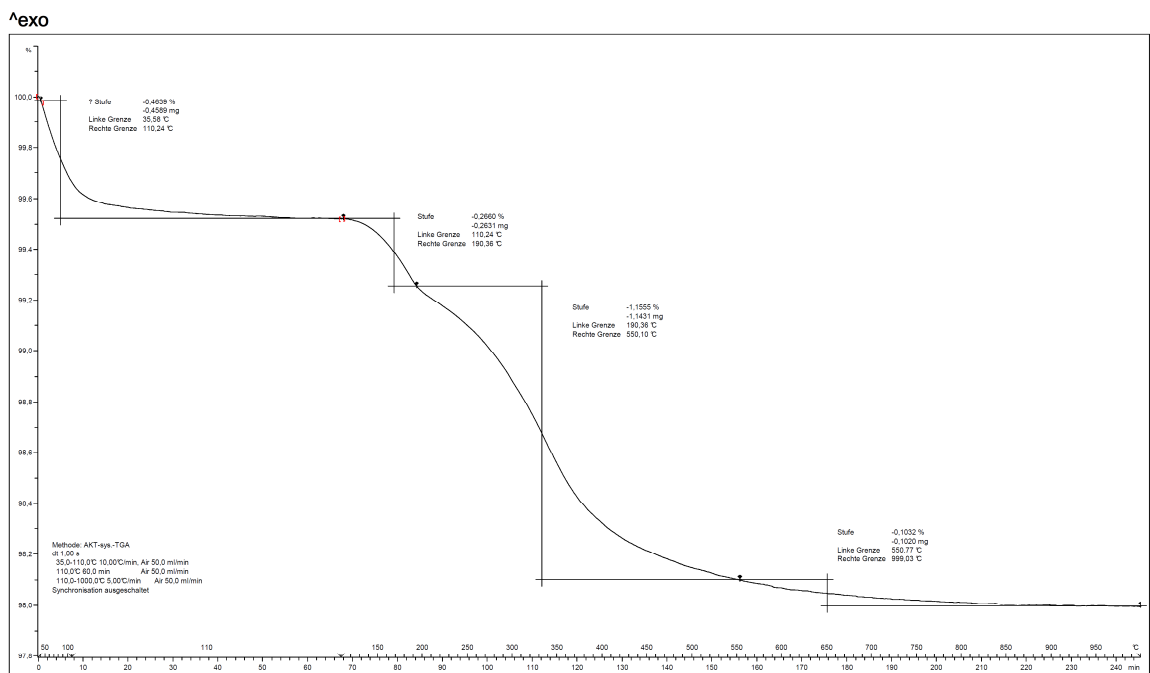
Diagramm 314: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 1,0 %, kalziniert bei 700°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

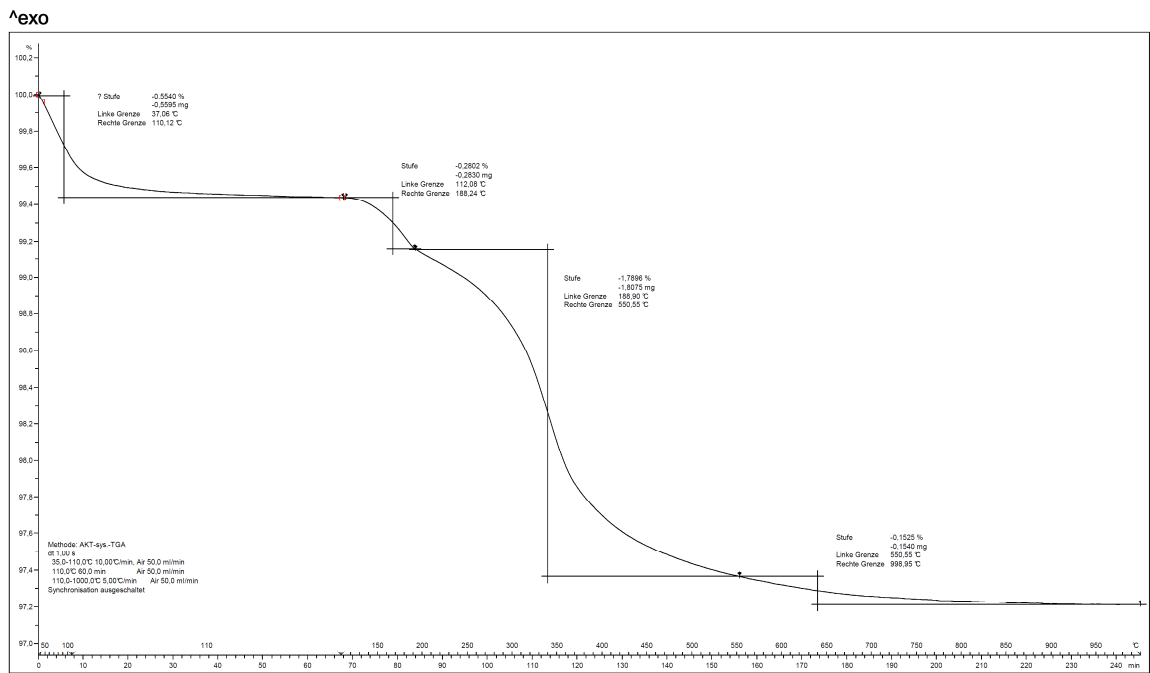
Diagramm 315: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 1,5 %, kalziniert bei 700°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

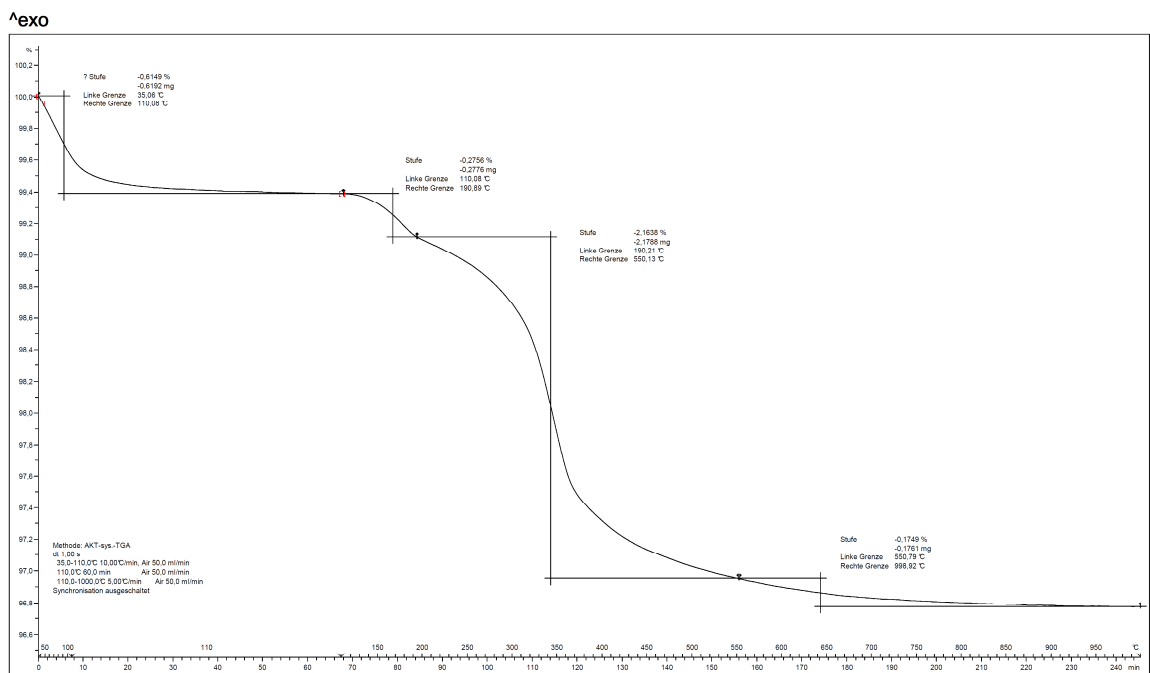
Diagramm 316: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 2,0 %, kalziniert bei 700°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

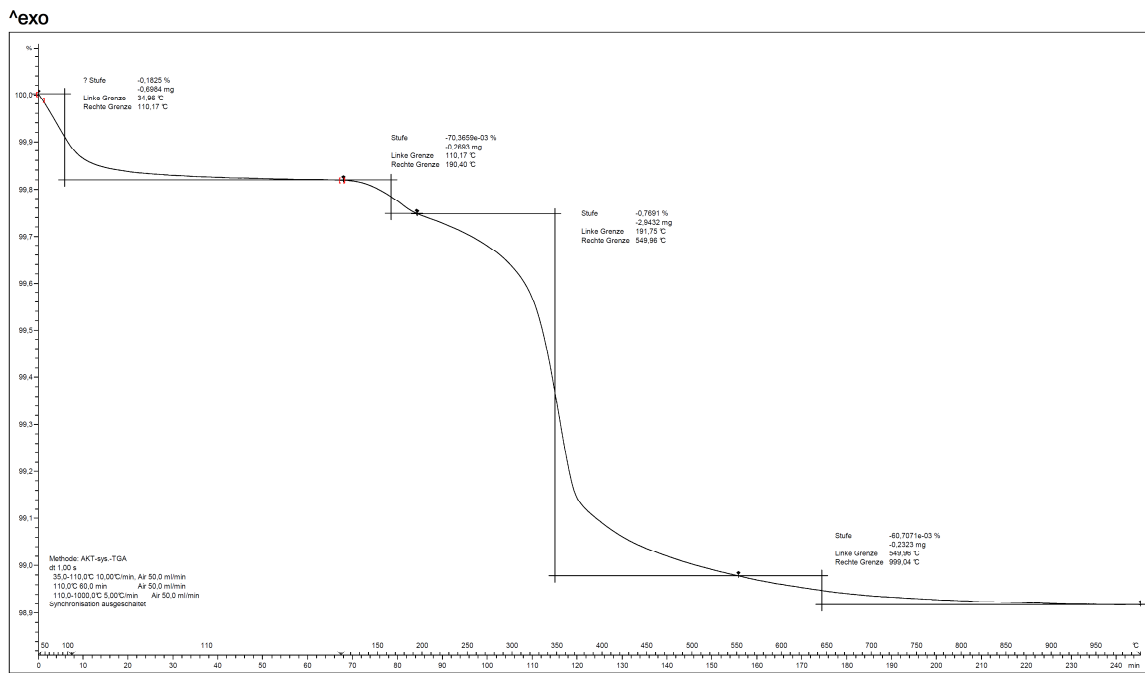
Diagramm 317: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 3,0 %, kalziniert bei 700°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

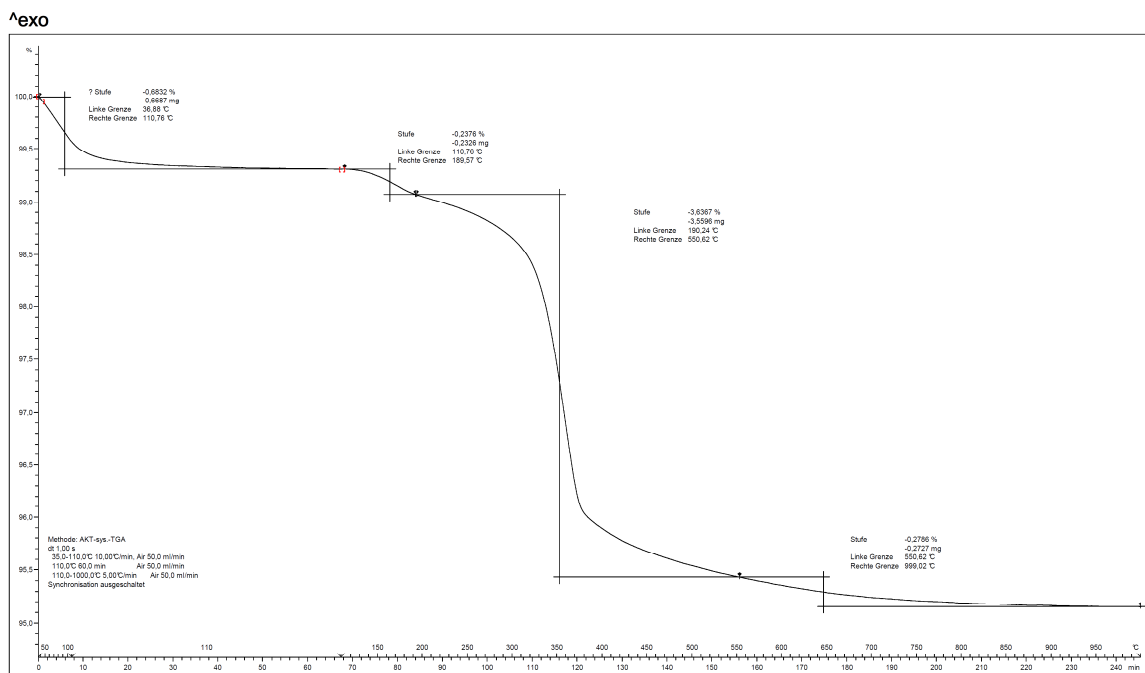
Diagramm 318: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 4,0 %, kalziniert bei 700°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

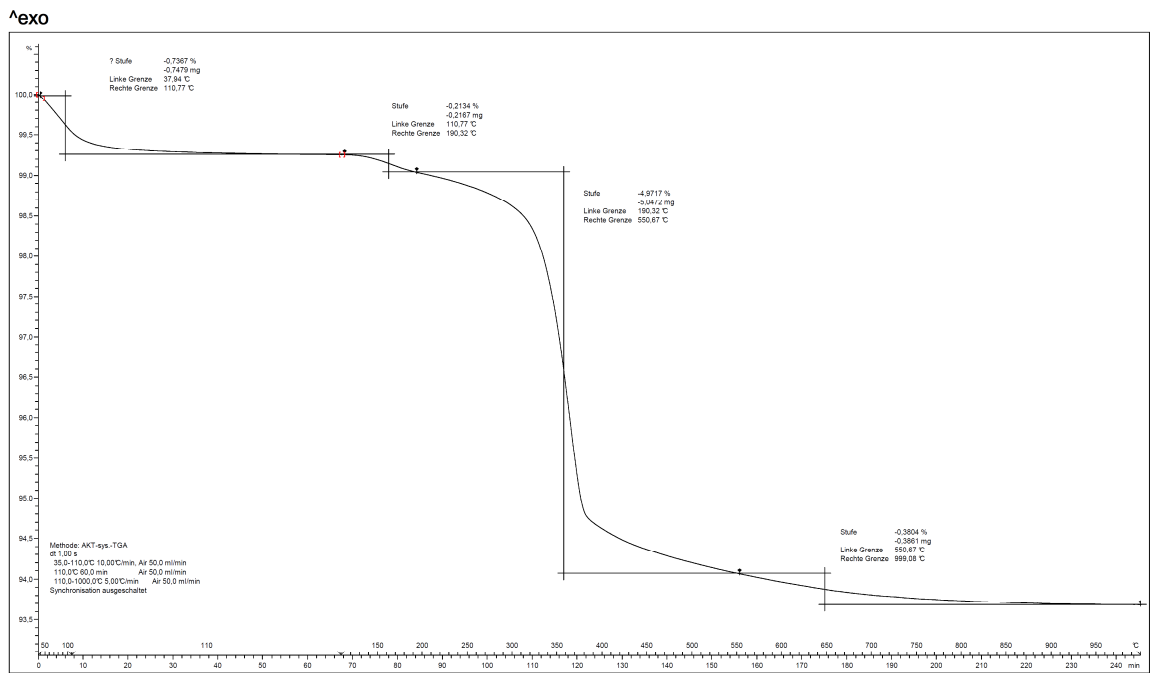
Diagramm 319: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 6,0 %, kalziniert bei 700°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

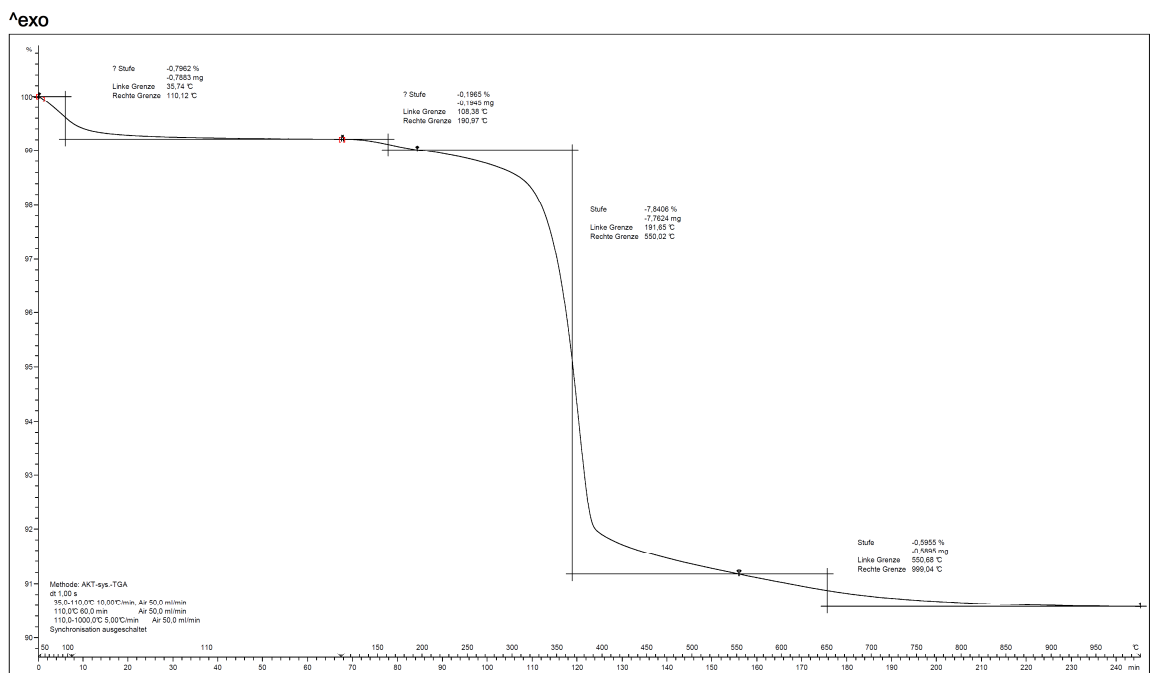
Diagramm 320: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 8,0 %, kalziniert bei 700°C



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

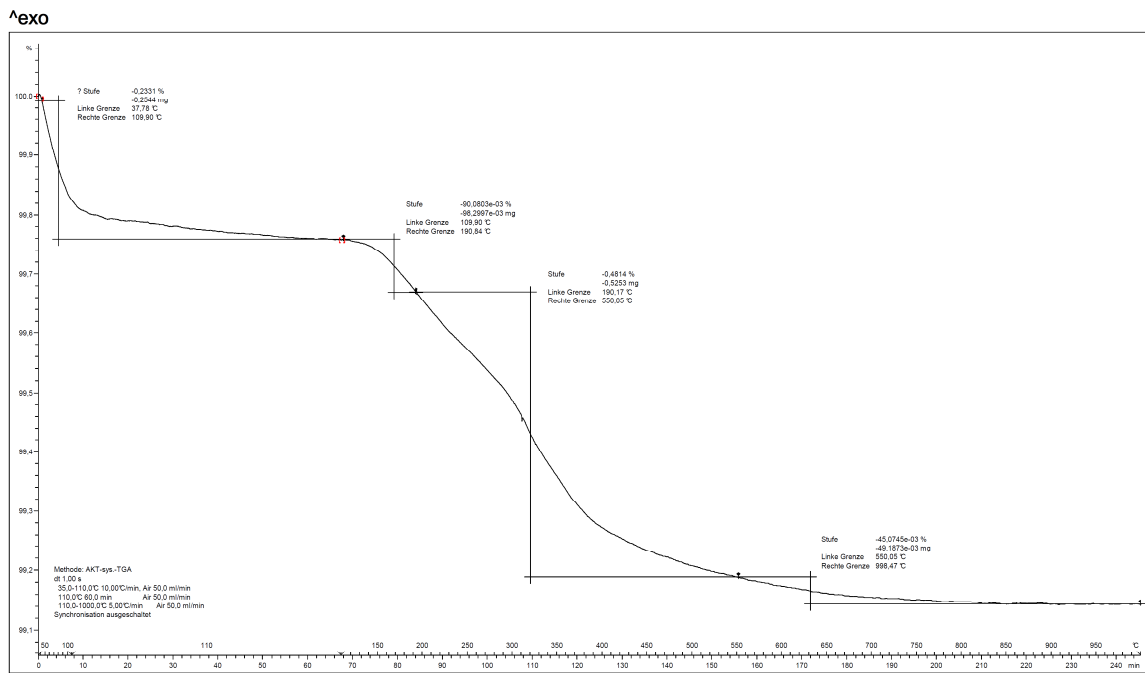
Diagramm 321: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 12,0 %, kalziniert bei 700°C



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

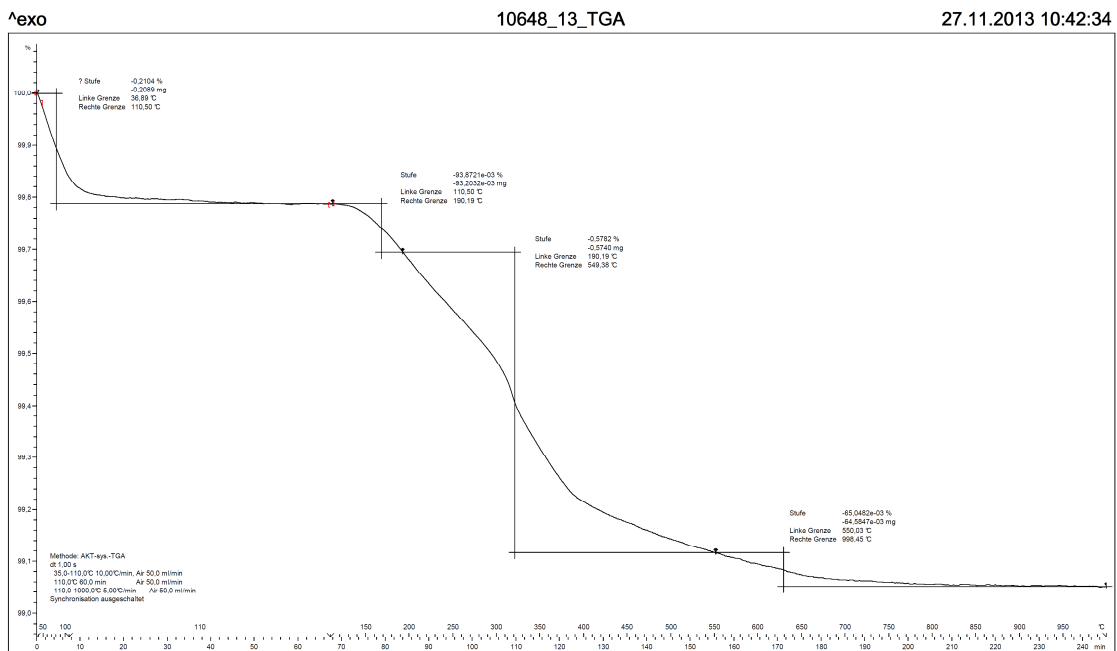
Diagramm 322: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 20,0 %, kalziniert bei 700°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

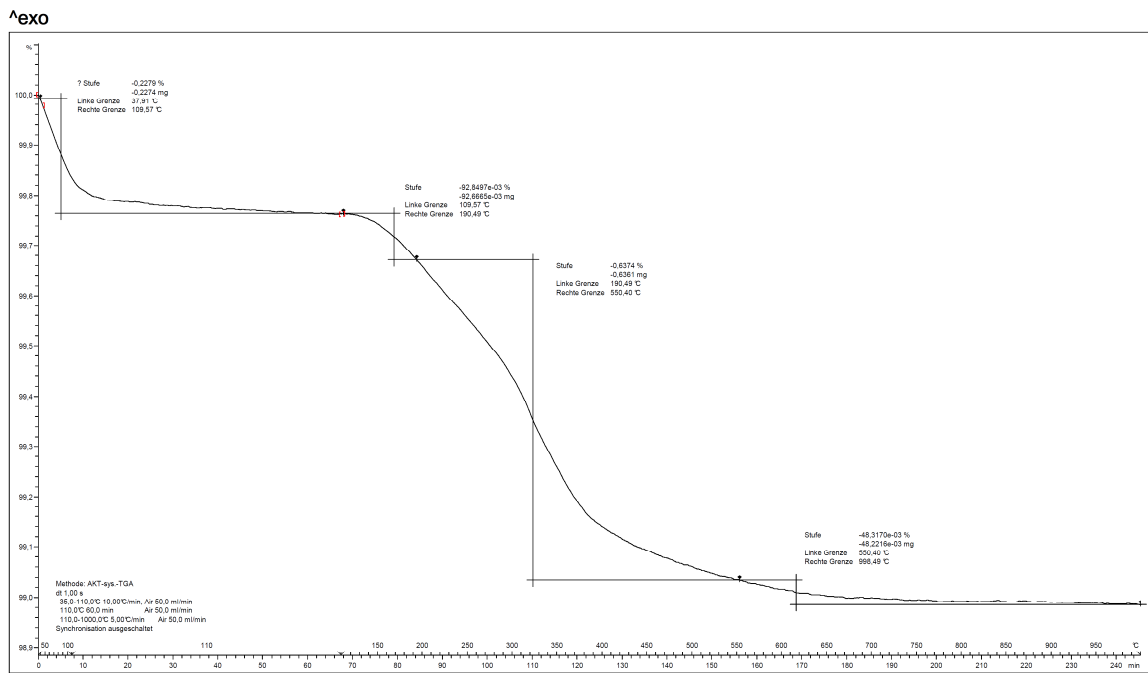
Diagramm 323: TGA des abge bundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,0 %, kalziniert bei 900°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

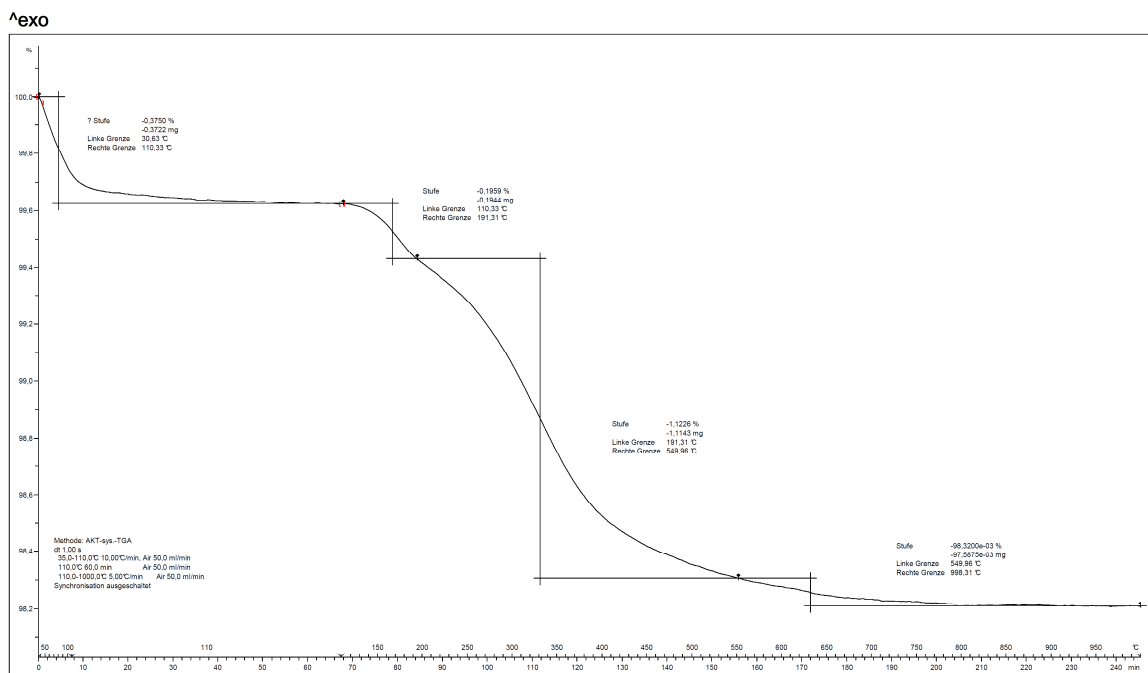
Diagramm 324: TGA des abge bundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,05 %, kalziniert bei 900°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

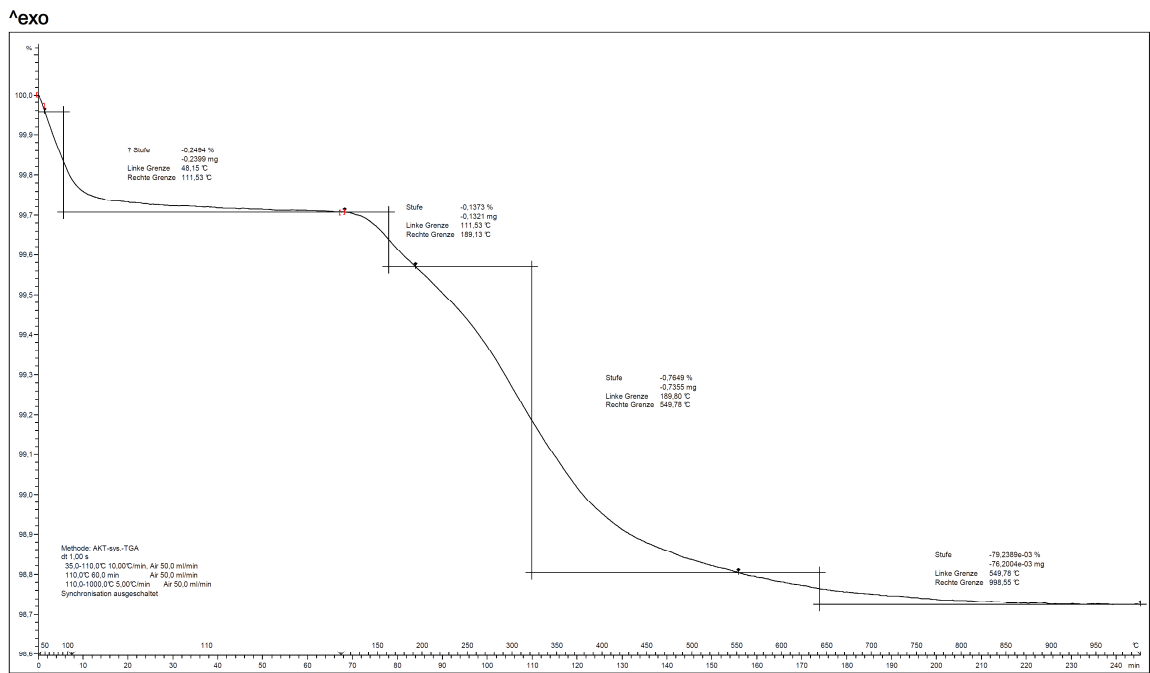
Diagramm 325: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,1 %, kalziniert bei 900°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

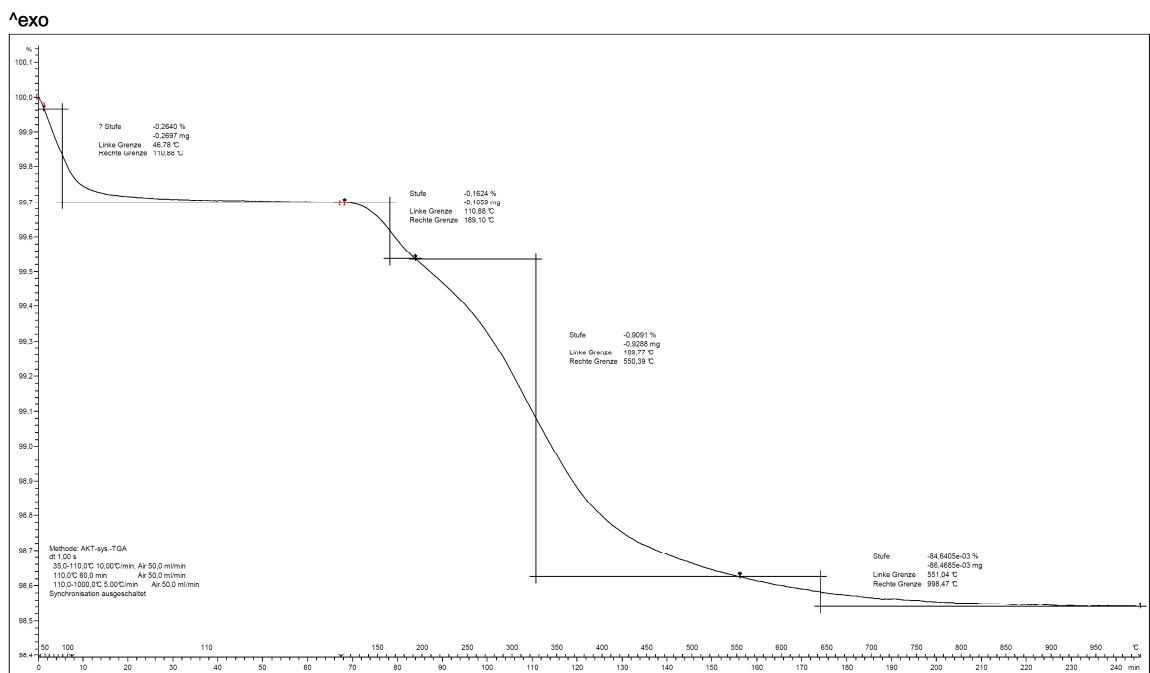
Diagramm 326: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,25 %, kalziniert bei 900°C



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 327: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,5 %, kalziniert bei 900°C

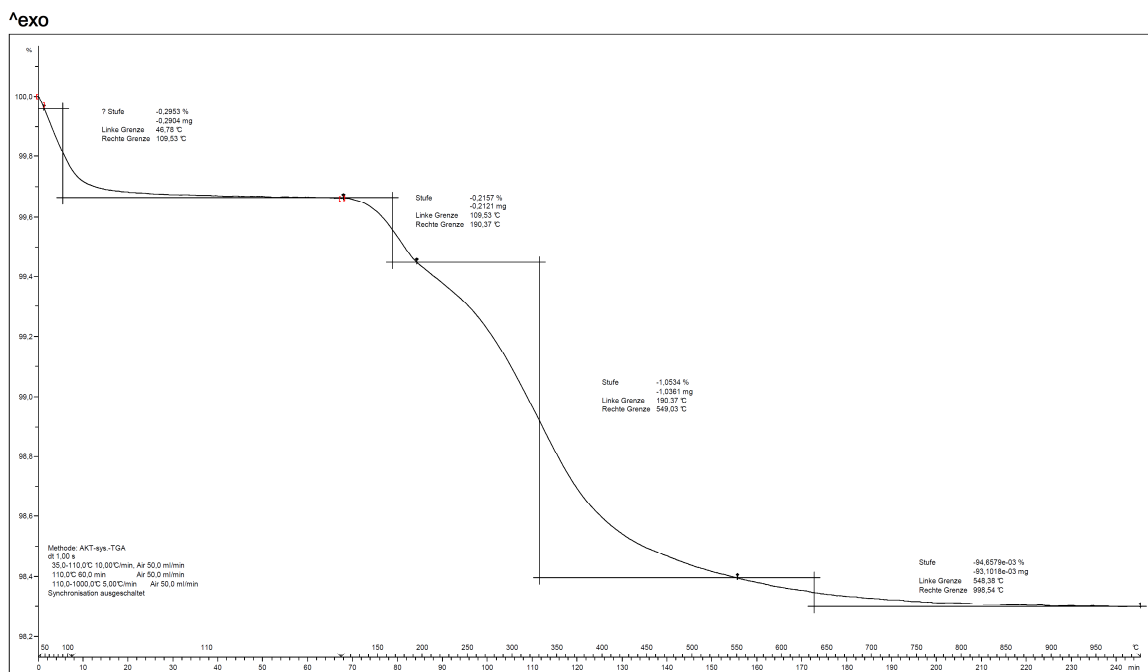


Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 328: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 1,0 %, kalziniert bei 900°C

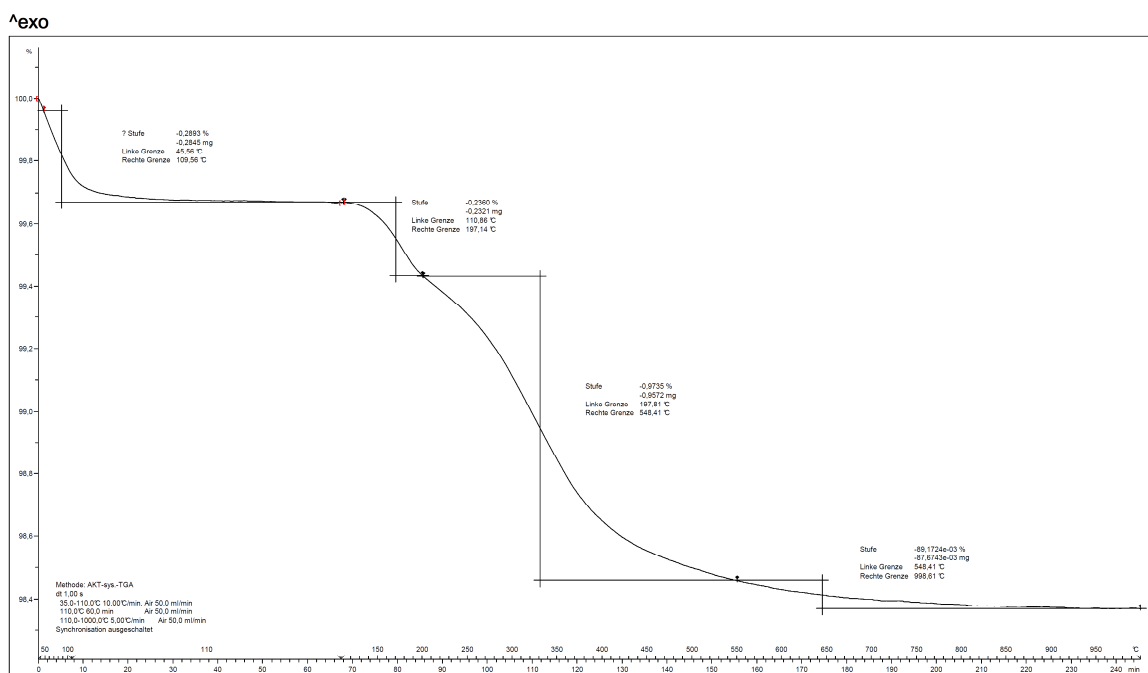




Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

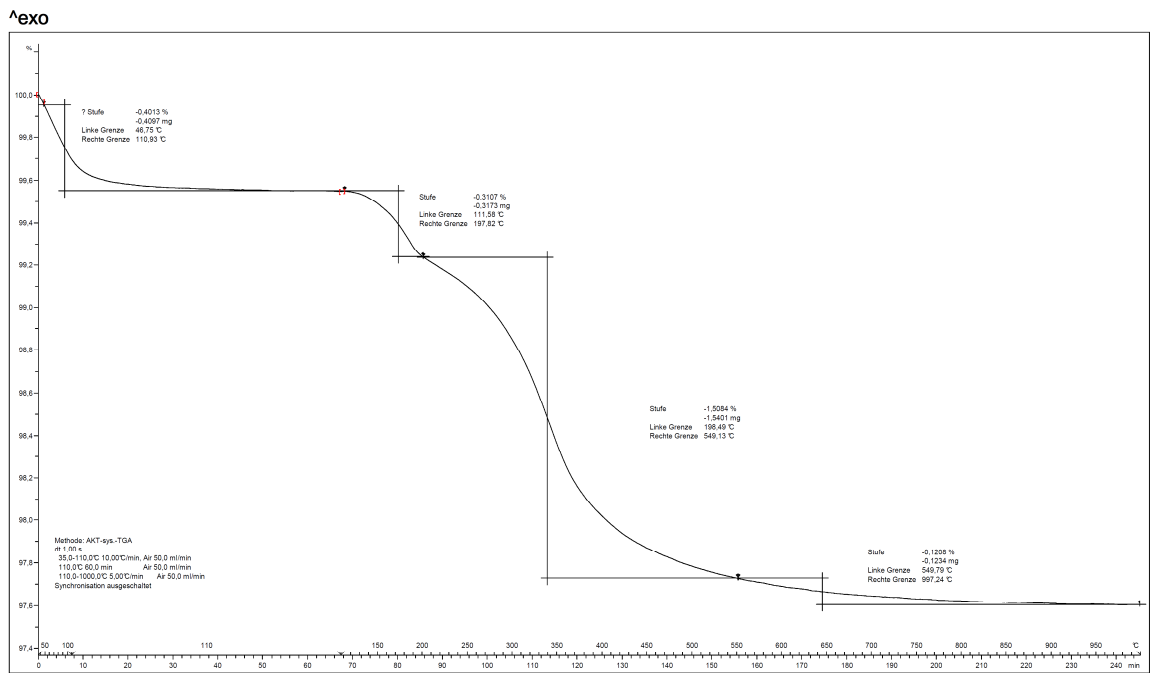
Diagramm 329: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 1,5 %, kalziniert bei 900 °C



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

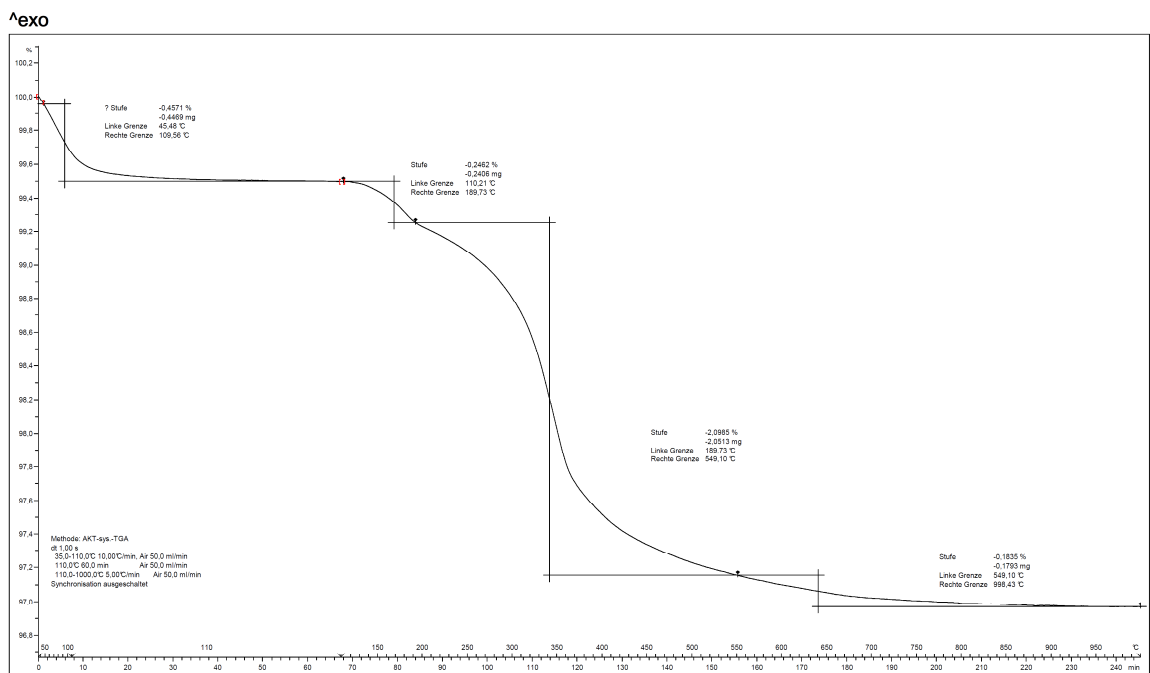
Diagramm 330: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 2,0 %, kalziniert bei 900 °C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

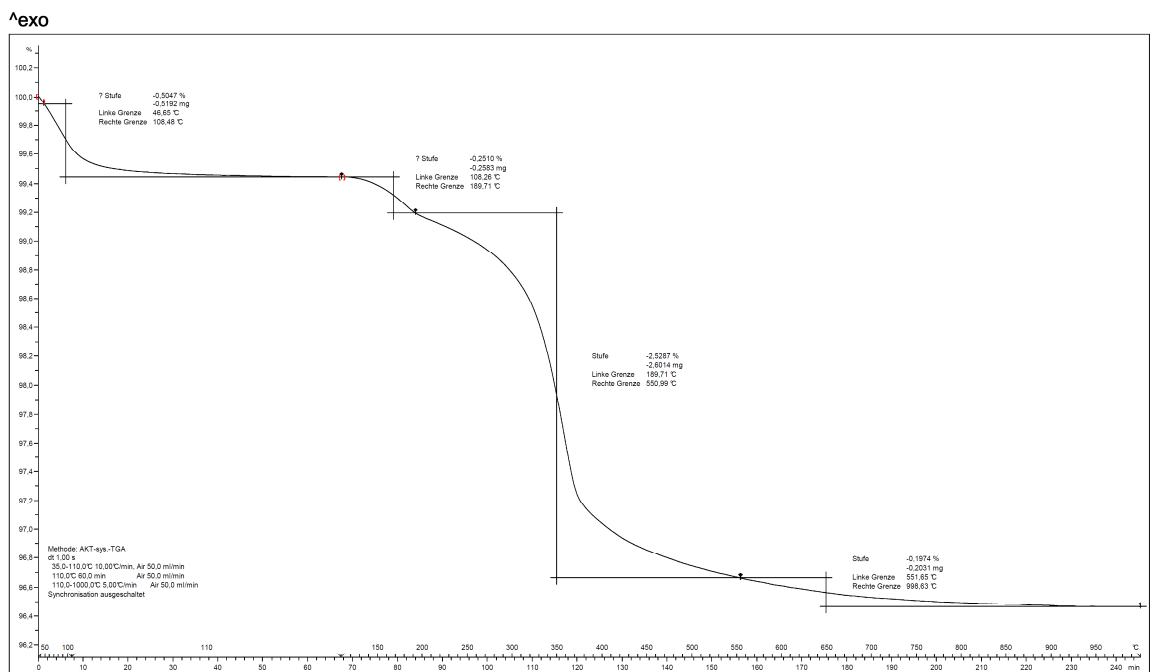
Diagramm 331: TGA des abge bundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 3,0 %, kalziniert bei 900°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

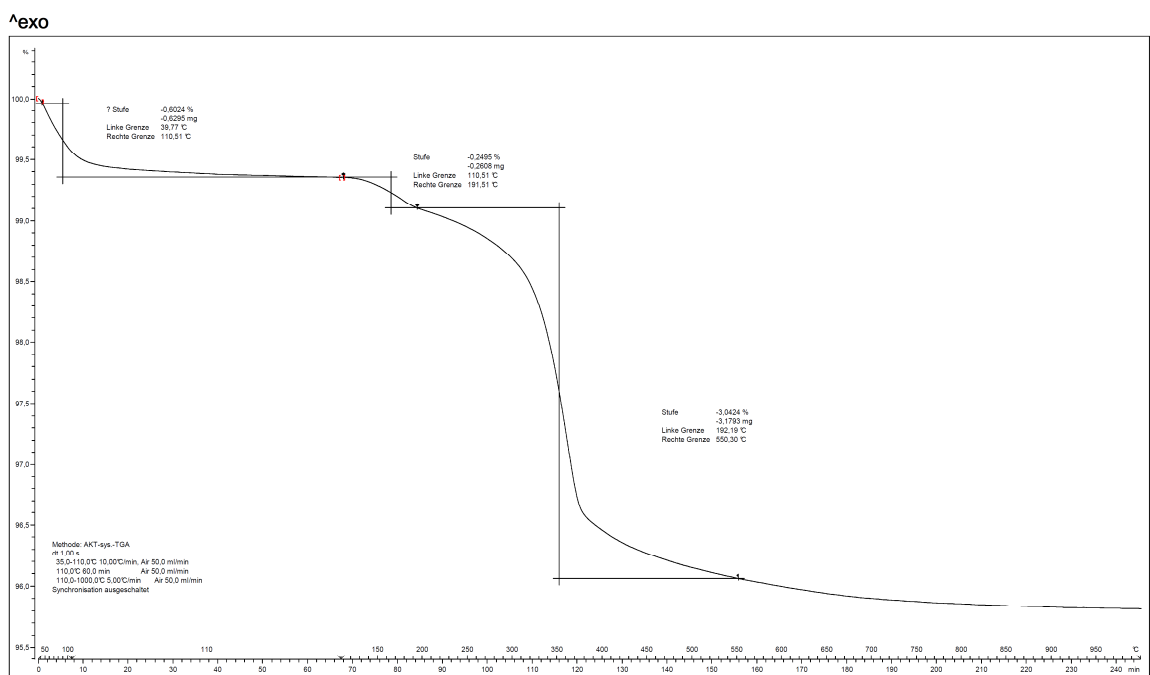
Diagramm 332: TGA des abge bundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 4,0 %, kalziniert bei 900°C



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

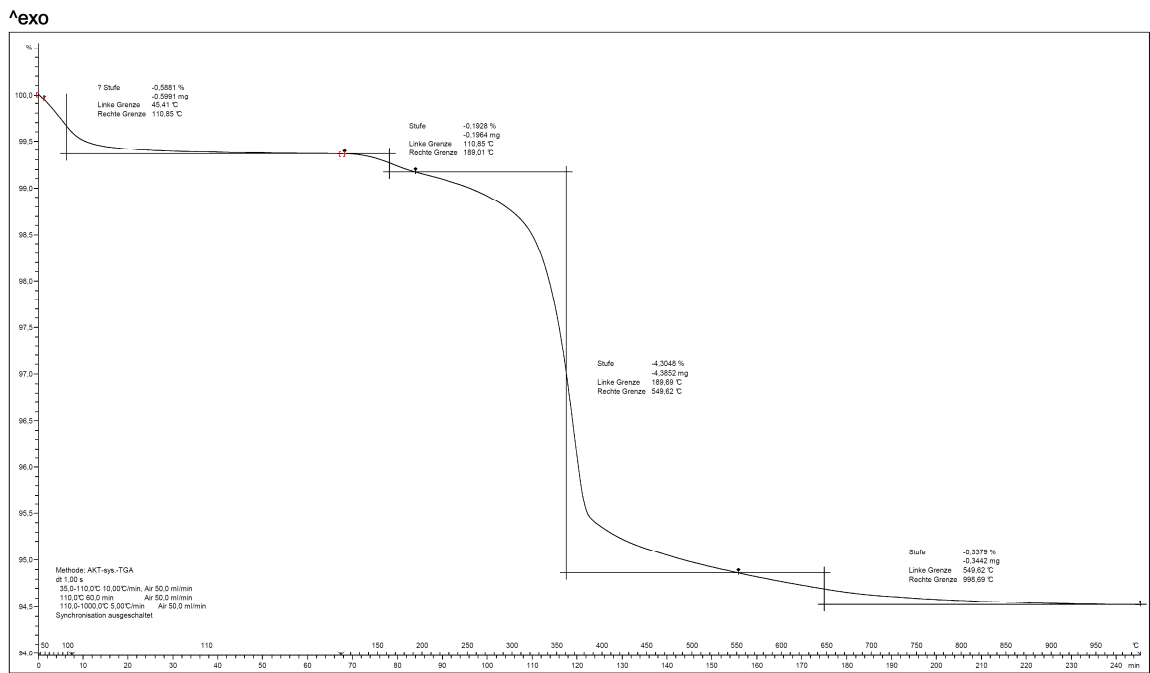
Diagramm 333: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 6,0 %, kalziniert bei 900°C



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

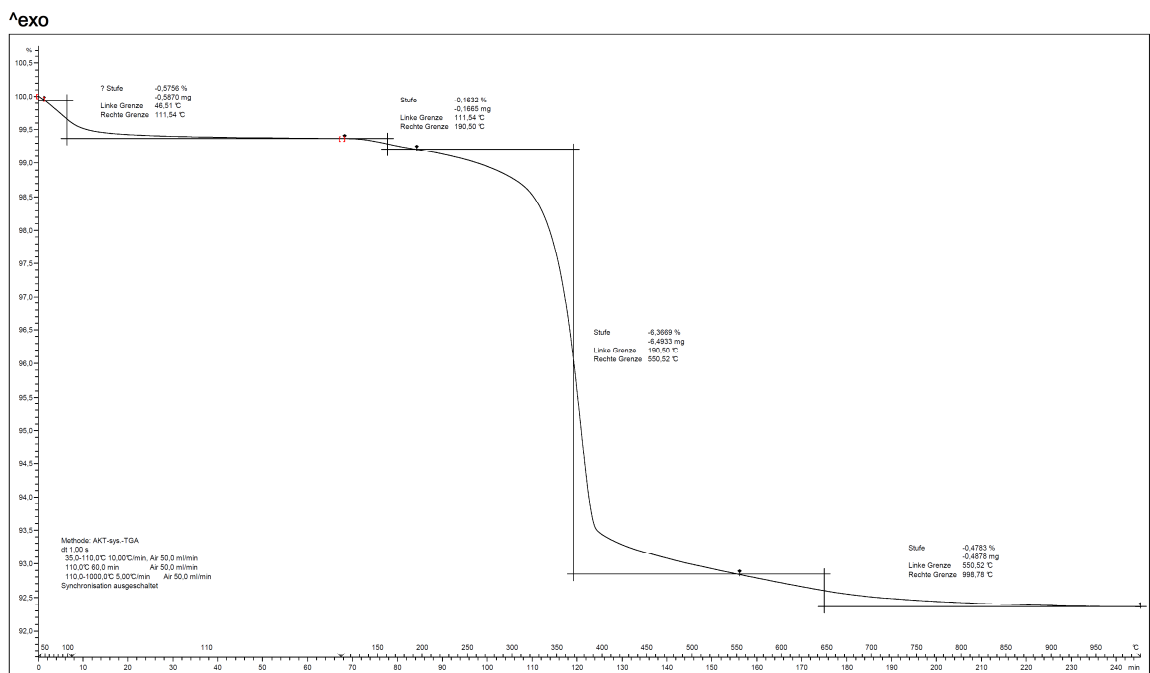
Diagramm 334: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 8,0 %, kalziniert bei 900°C



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

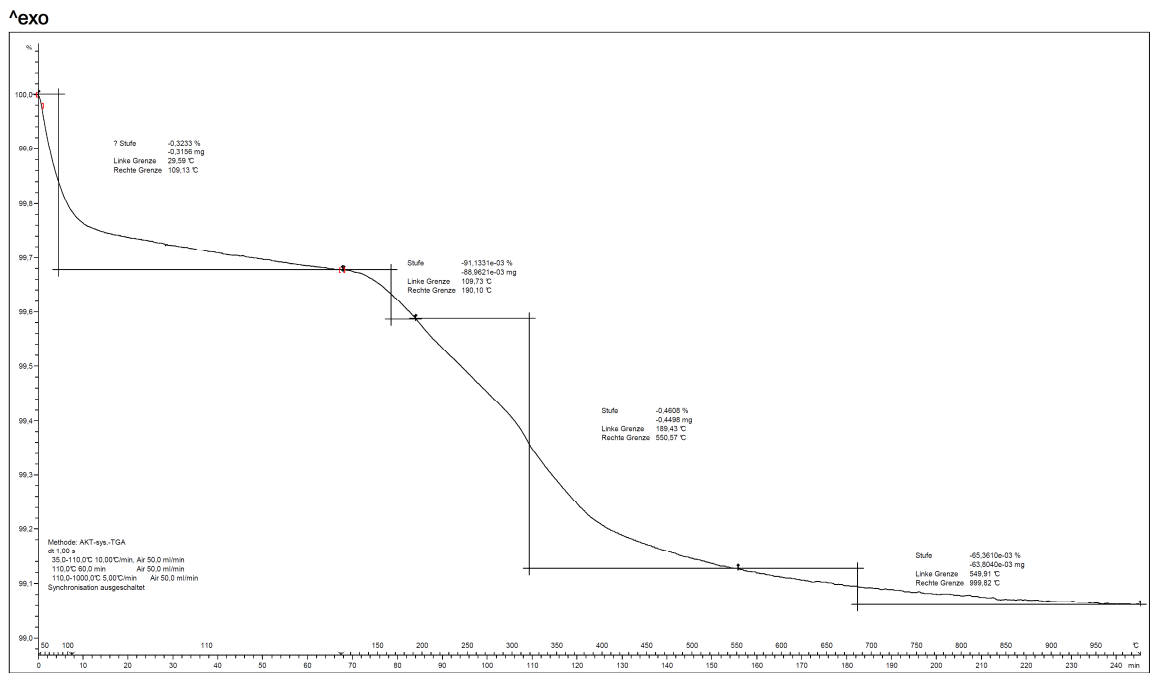
Diagramm 335: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 12,0 %, kalziniert bei 900°C



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

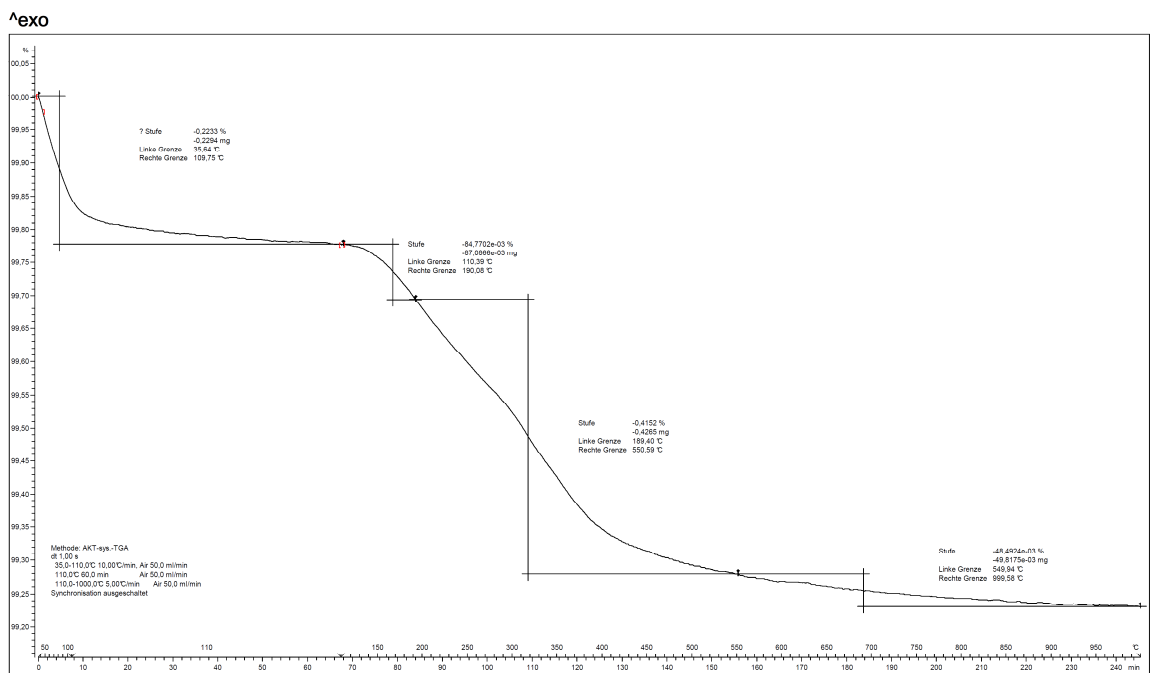
Diagramm 336: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 20,0 %, kalziniert bei 900°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

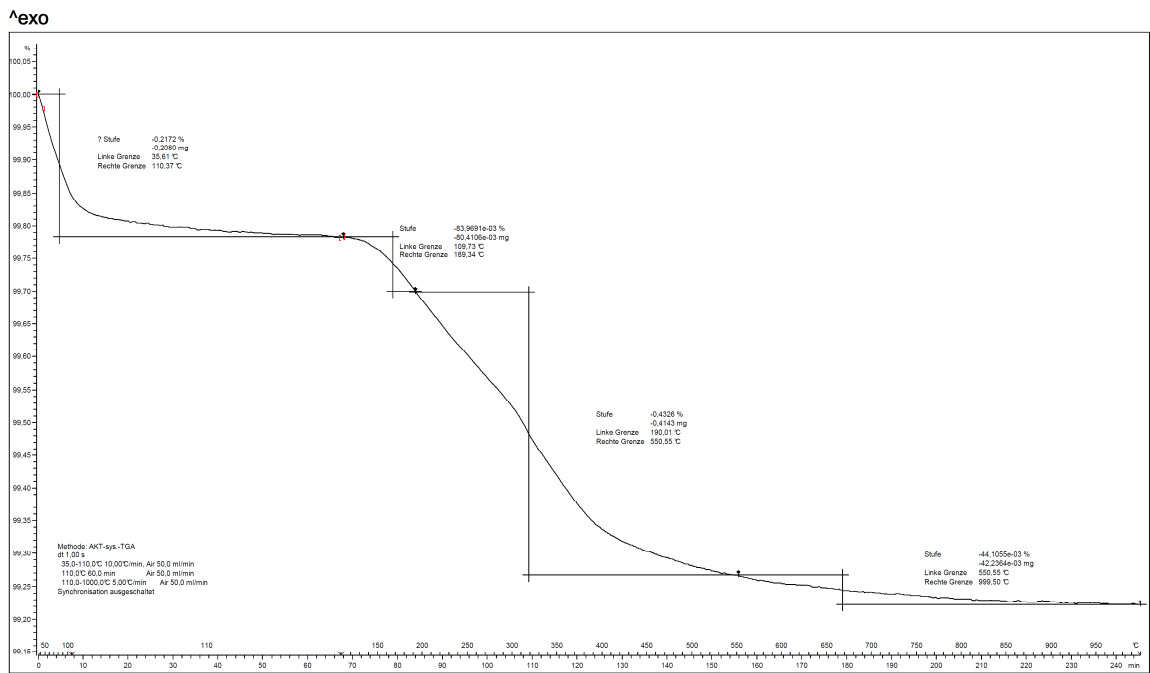
Diagramm 337: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,0 %, kalziniert bei 1000°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

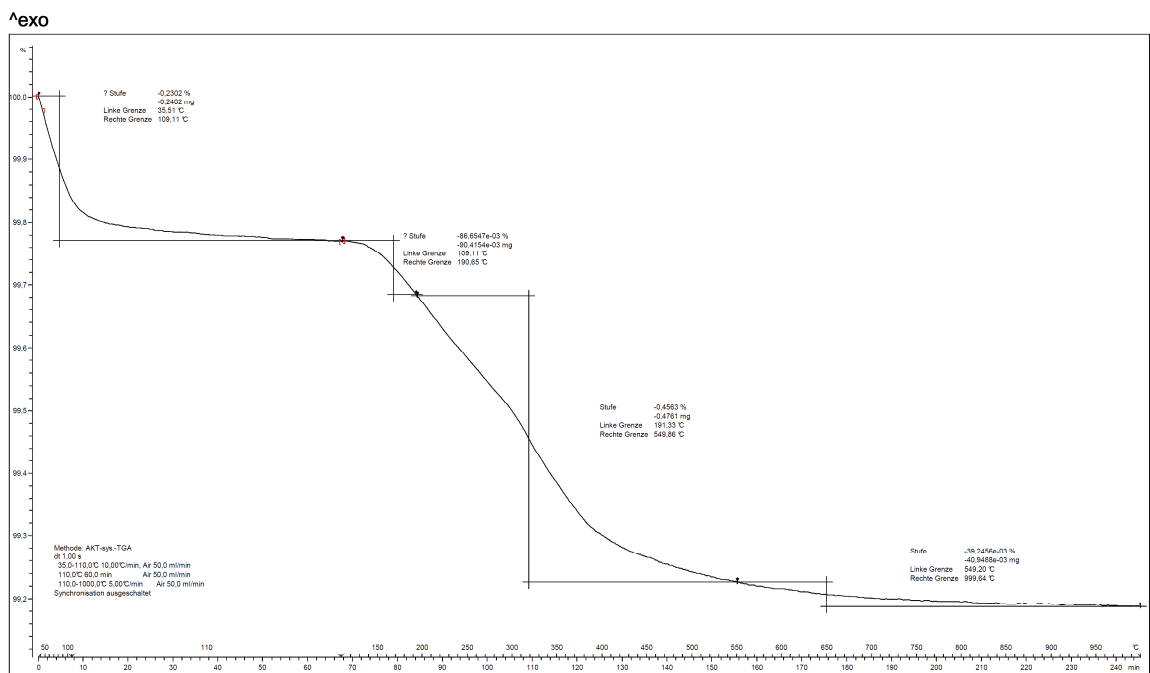
Diagramm 338: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,05 %, kalziniert bei 1000°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

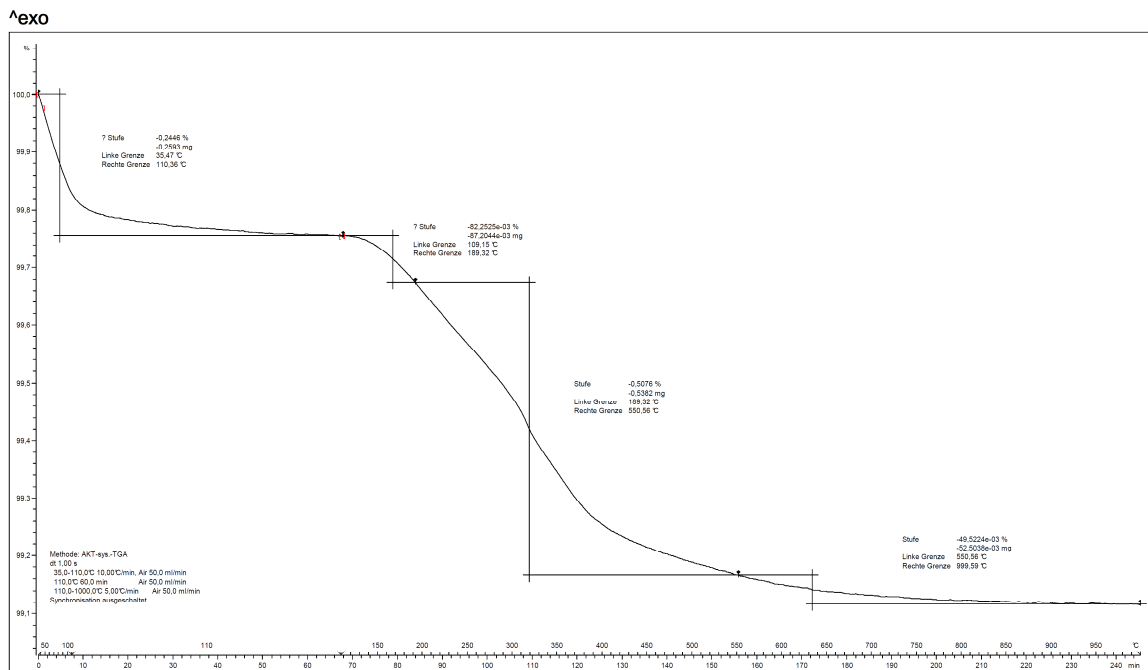
Diagramm 339: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,1 %, kalziniert bei 1000°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

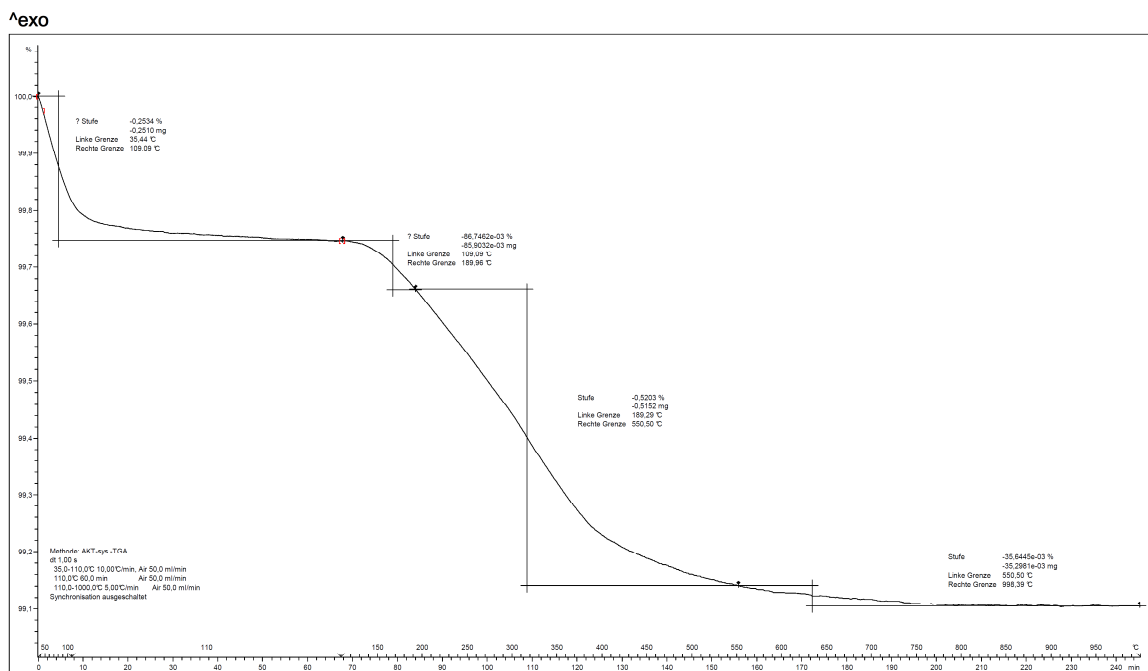
Diagramm 340: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,25 %, kalziniert bei 1000°C



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

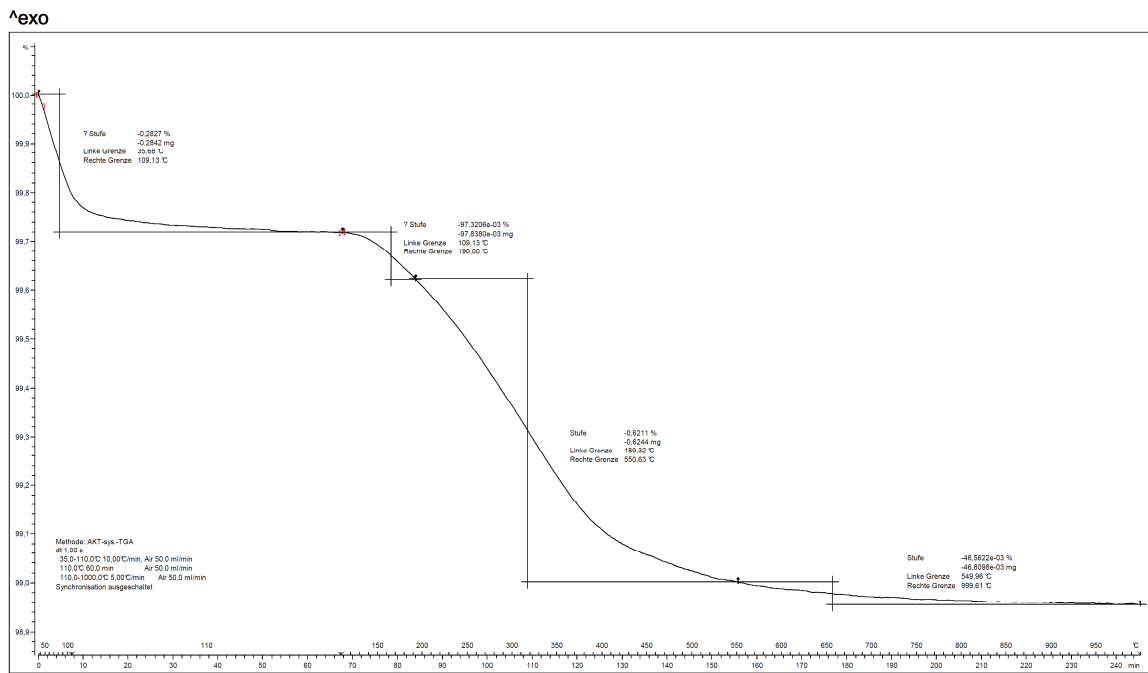
Diagramm 341: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,5 %, kalziniert bei 1000°C



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

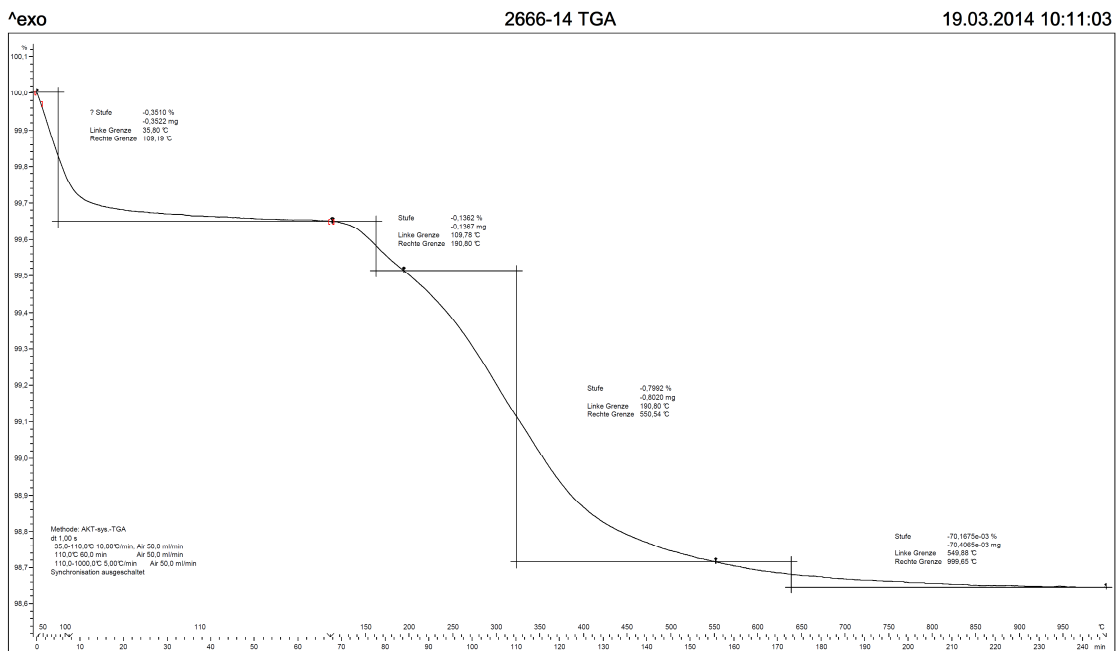
Diagramm 342: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 1,0 %, kalziniert bei 1000°C



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 343: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 1,5 %, kalziniert bei 1000°C

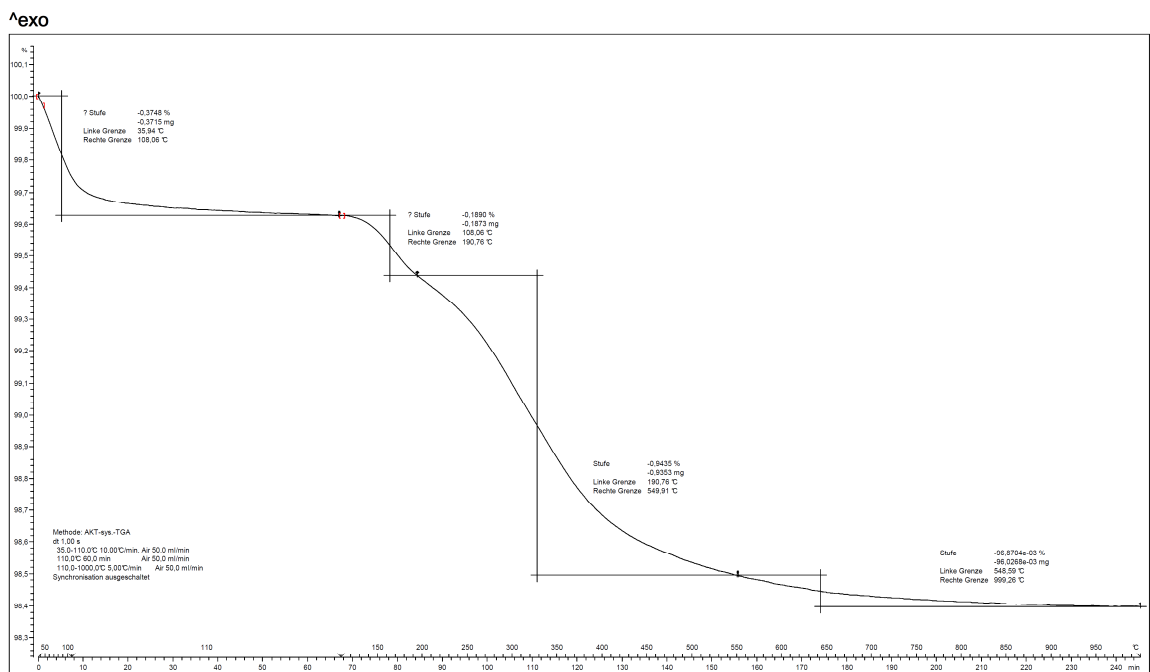


Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 344: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 2,0 %, kalziniert bei 1000°C

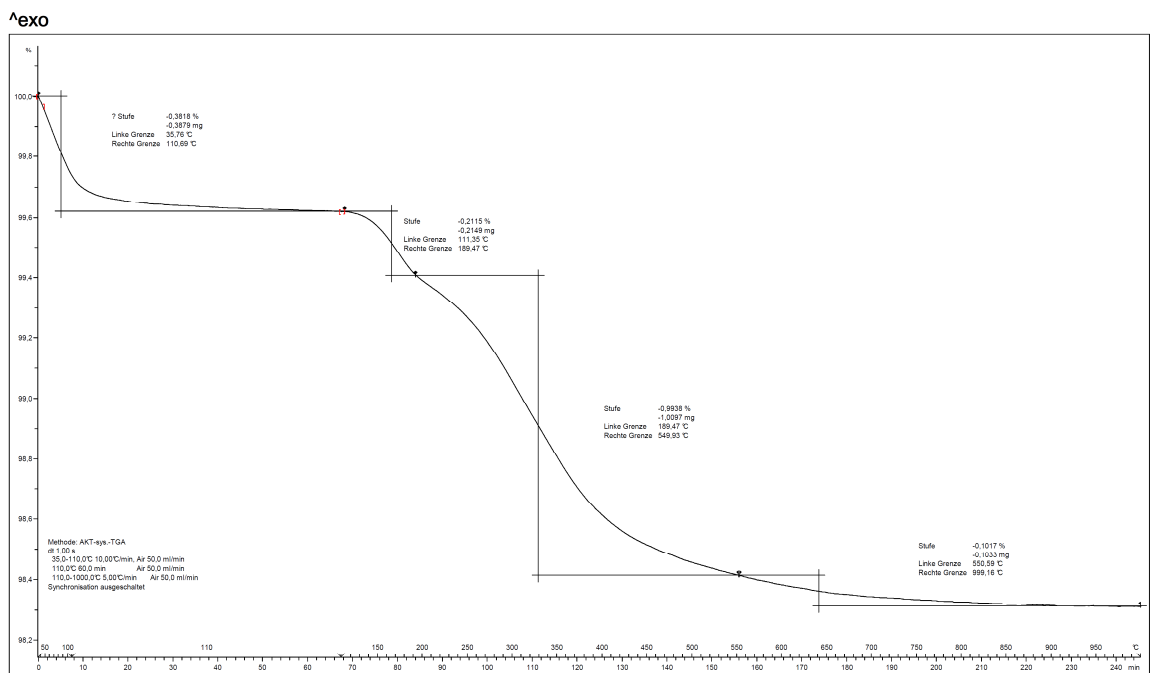




Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

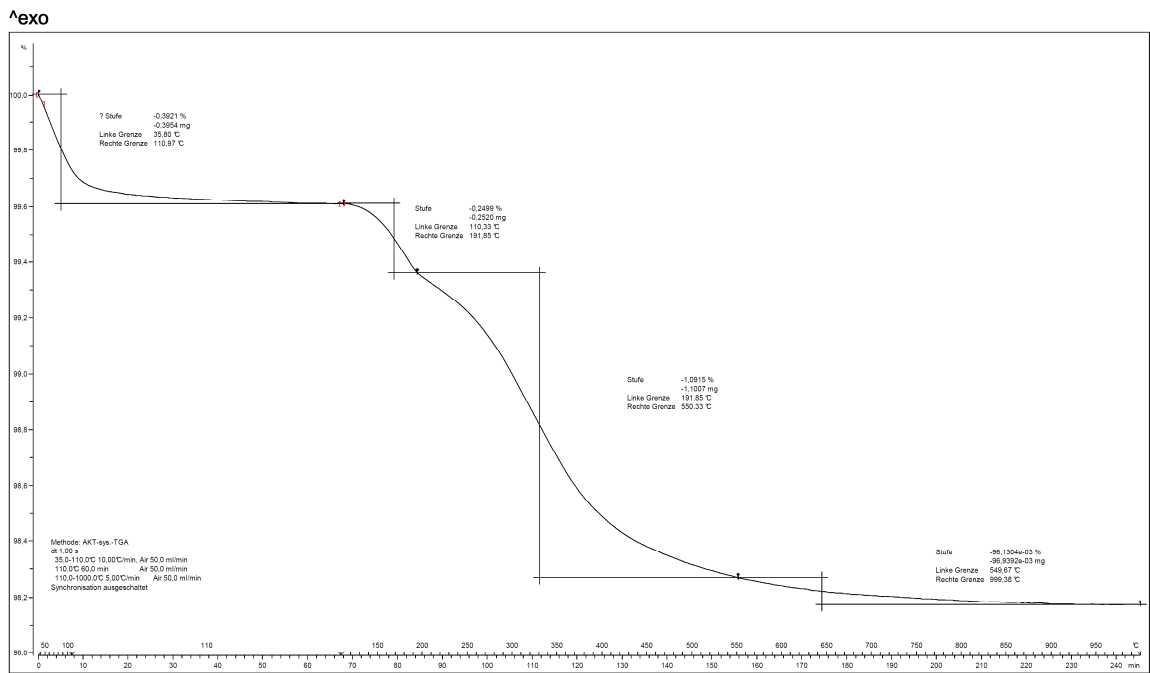
Diagramm 345: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 3,0 %, kalziniert bei 1000°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

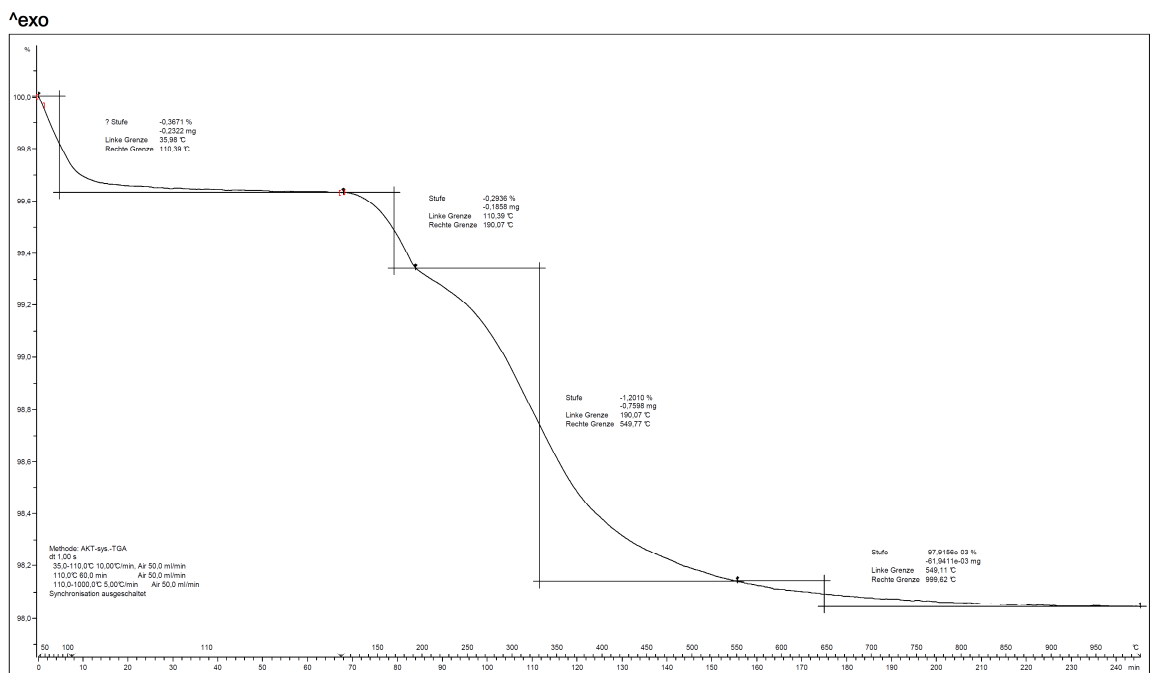
Diagramm 346: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 4,0 %, kalziniert bei 1000°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

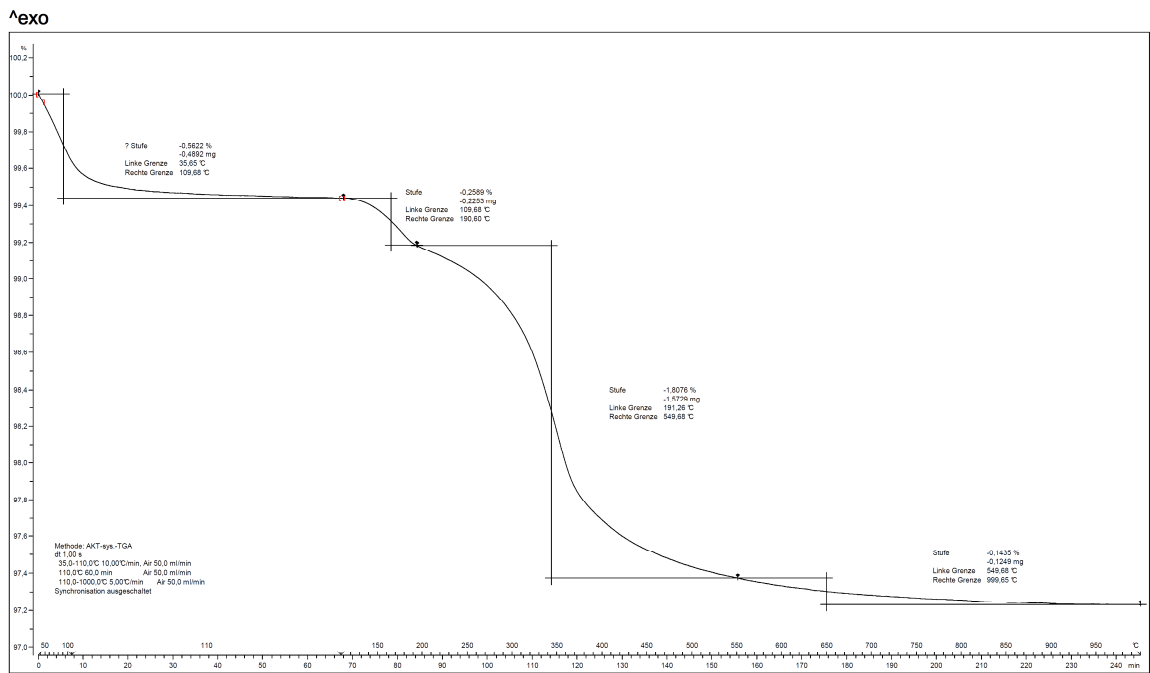
Diagramm 347: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 6,0 %, kalziniert bei 1000°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

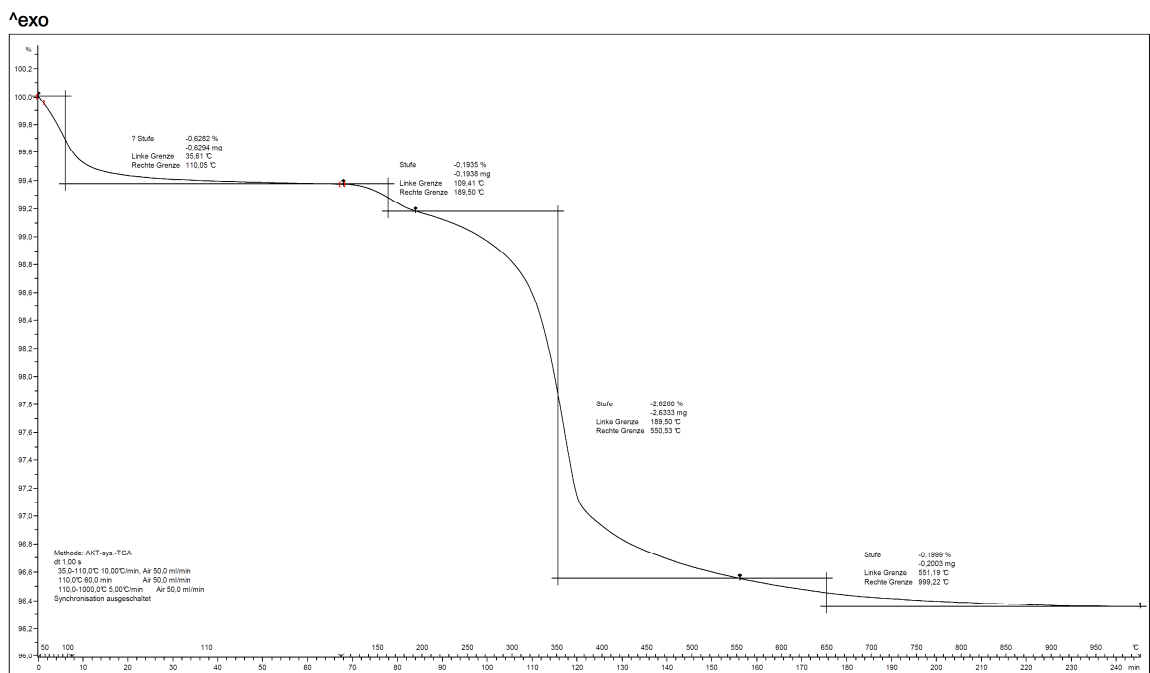
Diagramm 348: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 8,0 %, kalziniert bei 1000°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

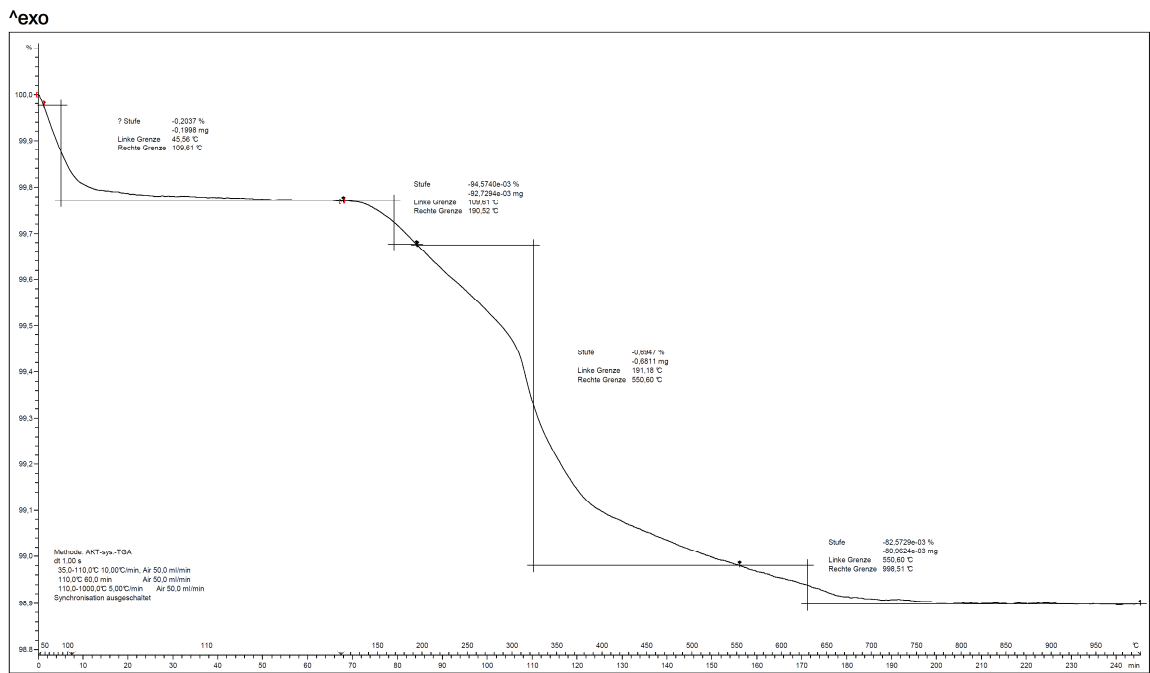
Diagramm 349: TGA des abgebindenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 12,0 %, kalziniert bei 1000°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

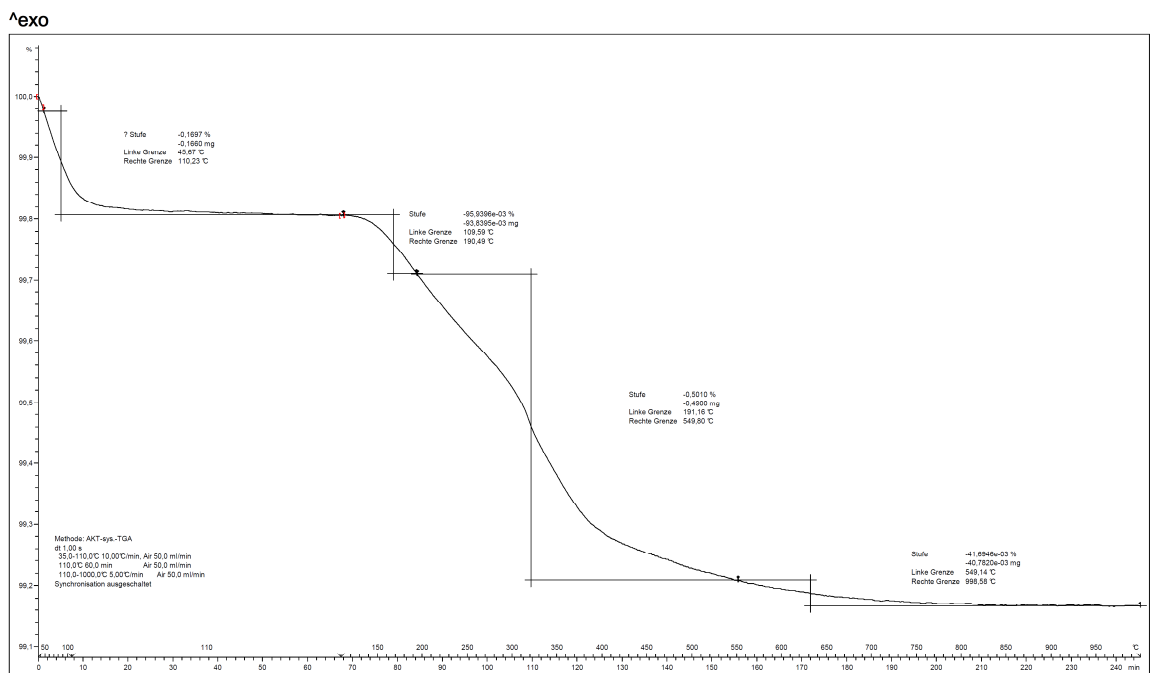
Diagramm 350: TGA des abgebindenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 20,0 %, kalziniert bei 1000°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

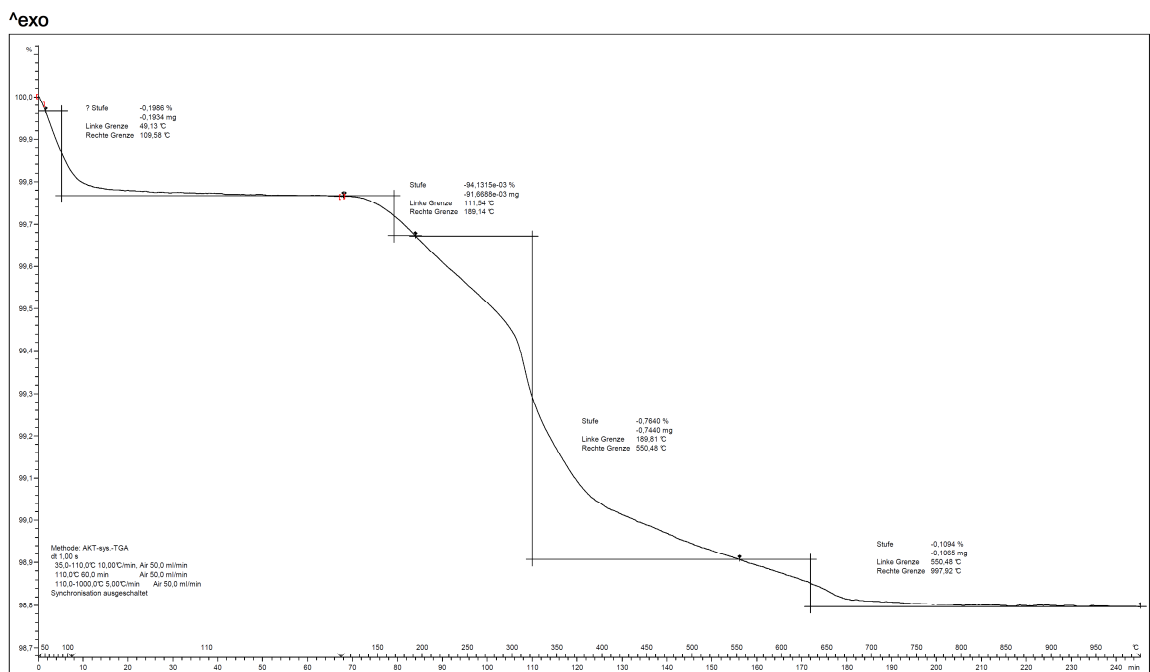
Diagramm 351: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,0 %, kalziniert bei 1100°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

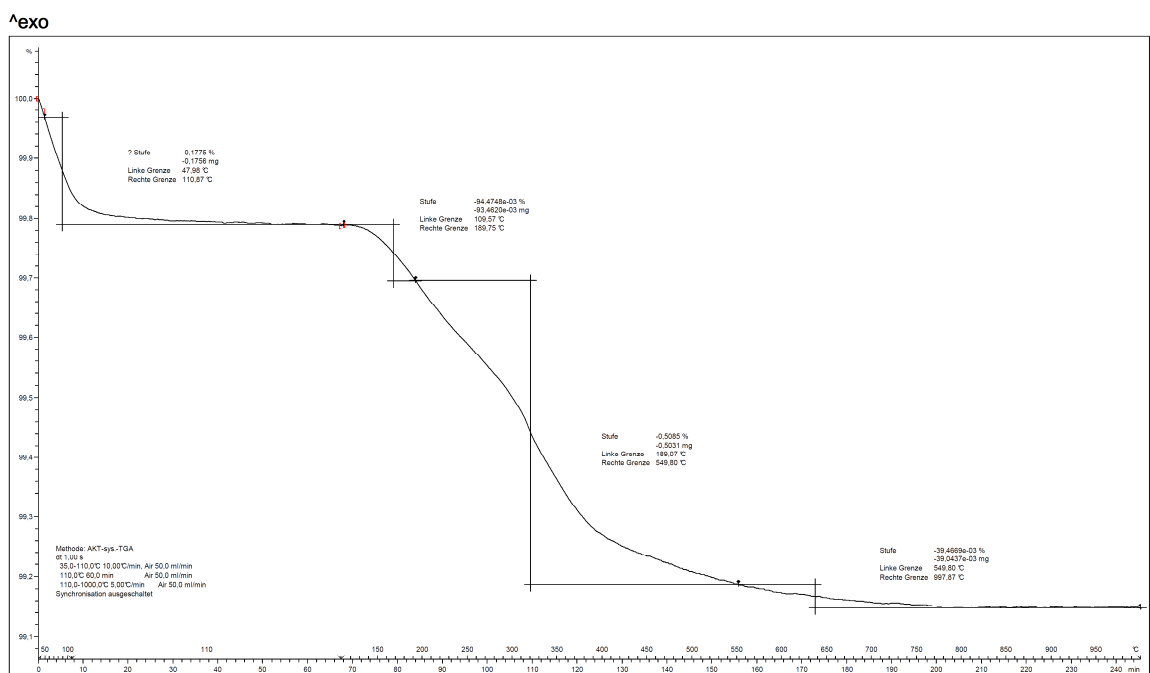
Diagramm 352: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,05 %, kalziniert bei 1100°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

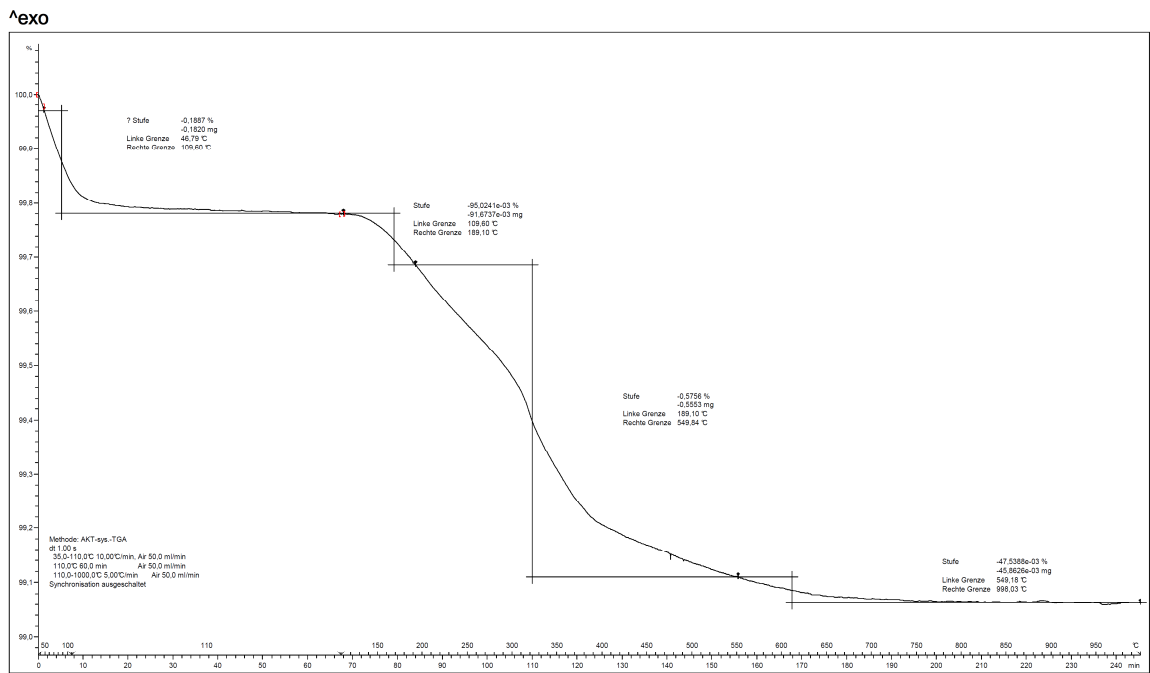
Diagramm 353: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,1 %, kalziniert bei 1100°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

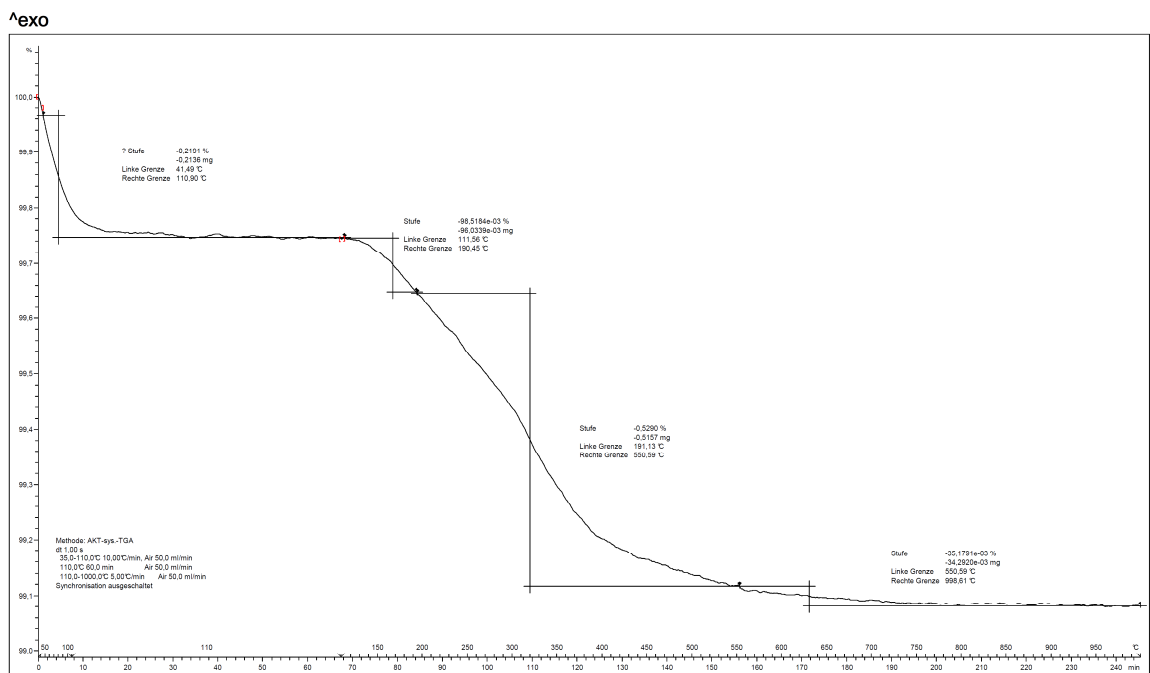
Diagramm 354: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,25 %, kalziniert bei 1100°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

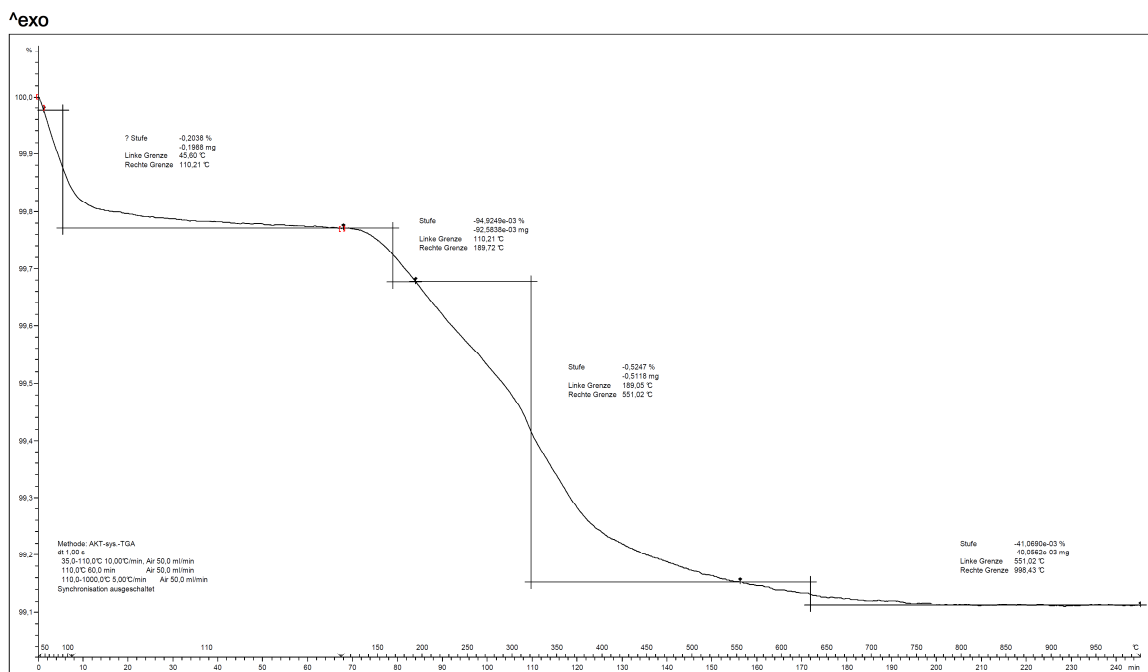
Diagramm 355: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 0,5 %, kalziniert bei 1100°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

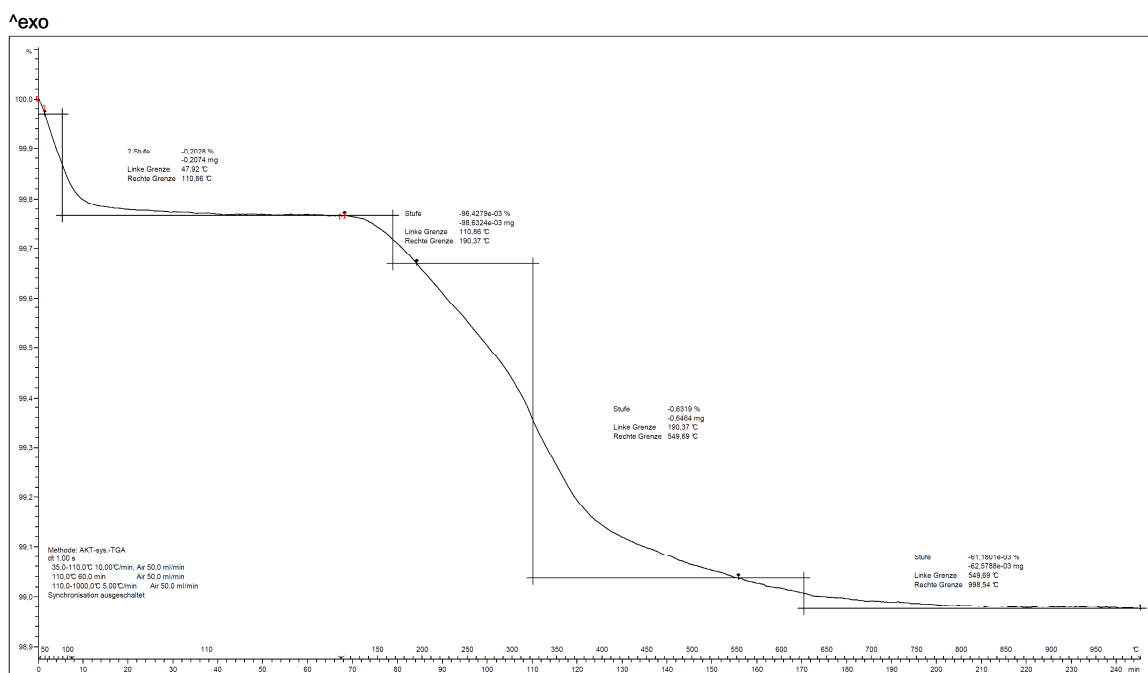
Diagramm 356: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 1,0 %, kalziniert bei 1100°C



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

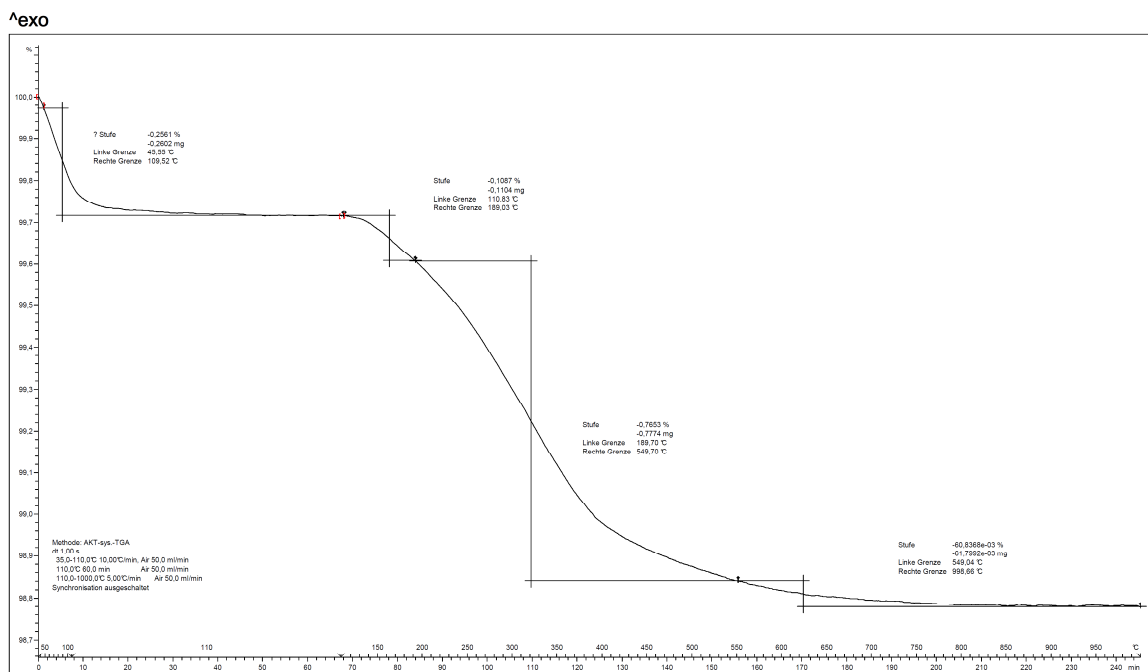
Diagramm 357: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 1,5 %, kalziniert bei 1100°C



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

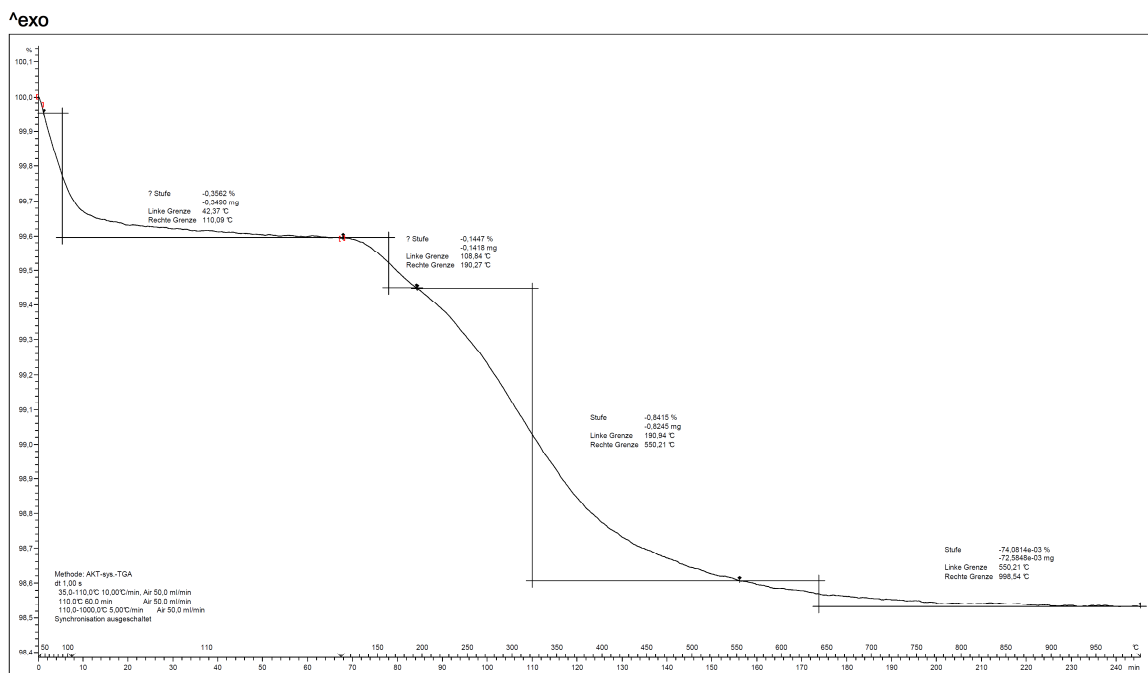
Diagramm 358: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 2,0 %, kalziniert bei 1100°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 359: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 3,0 %, kalziniert bei 1100°C

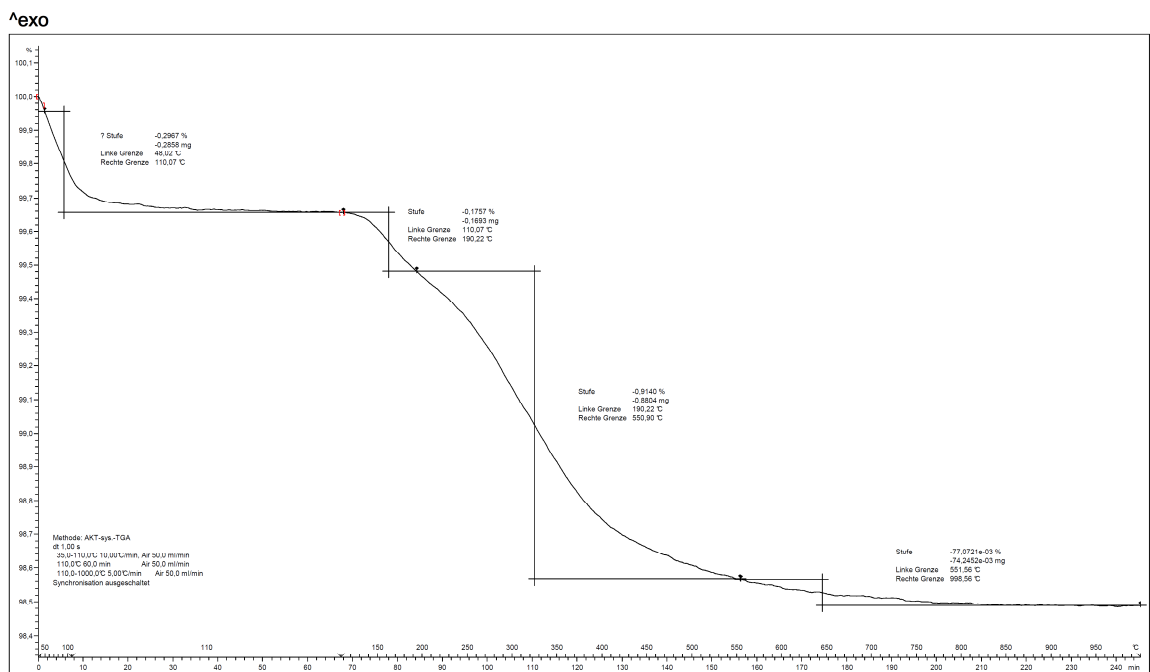


Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 360: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 4,0 %, kalziniert bei 1100°C

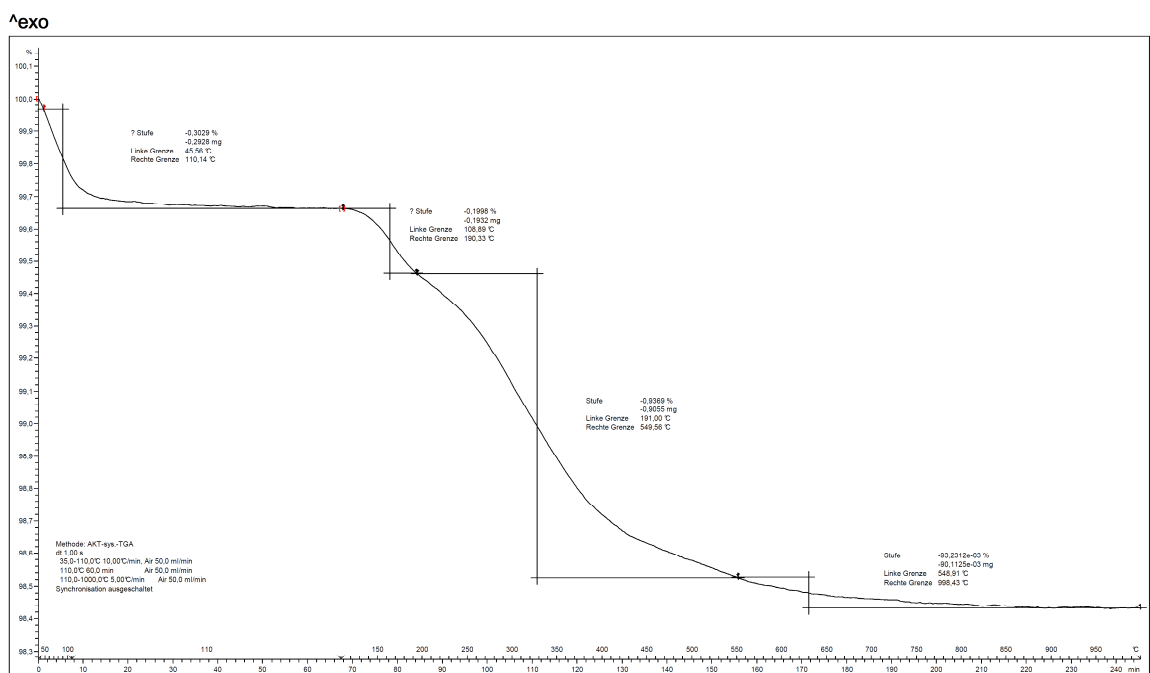




Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

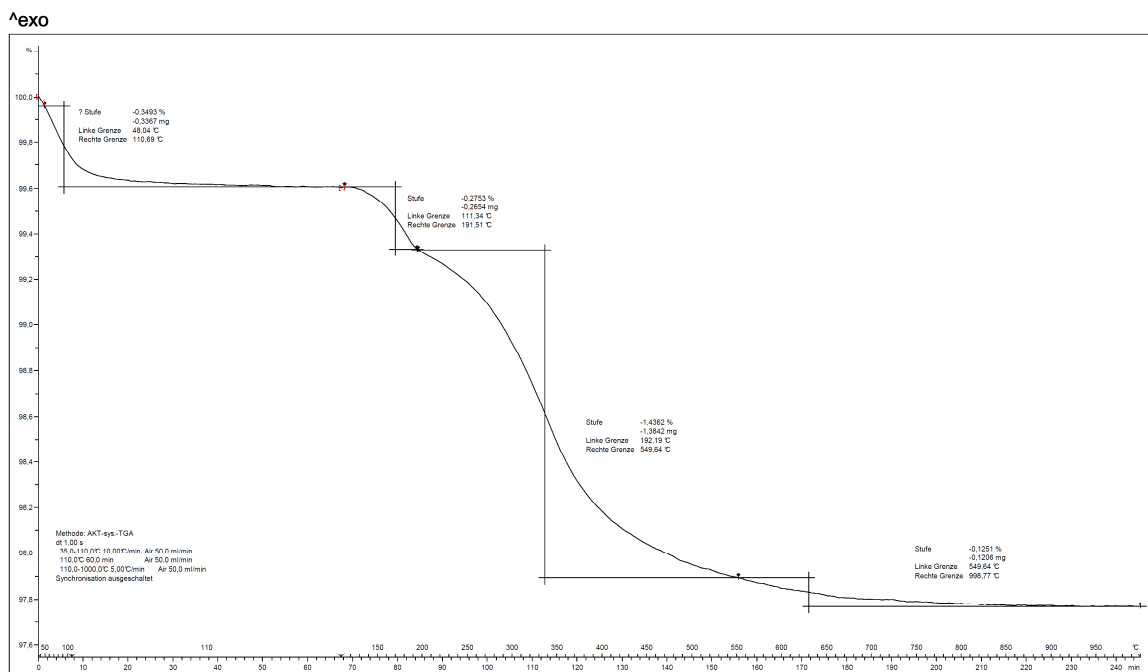
Diagramm 361: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 6,0 %, kalziniert bei 1100°C



Nabaltec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

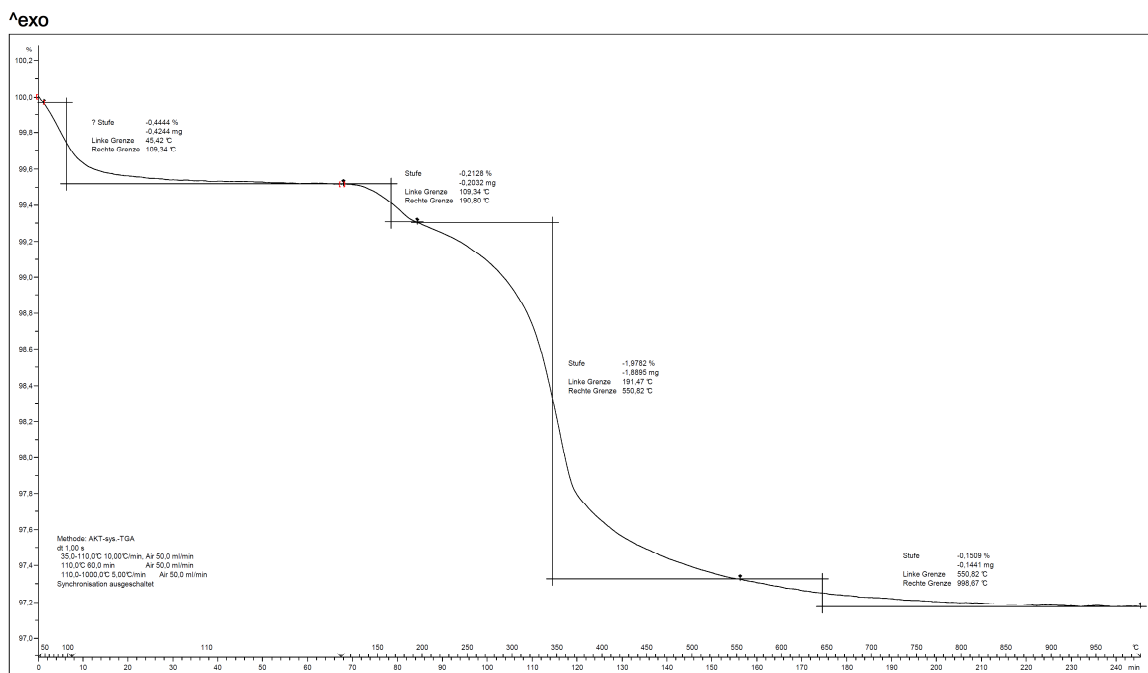
Diagramm 362: TGA des abgebandenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 8,0 %, kalziniert bei 1100°C



Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 363: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 12,0 %, kalziniert bei 1100°C



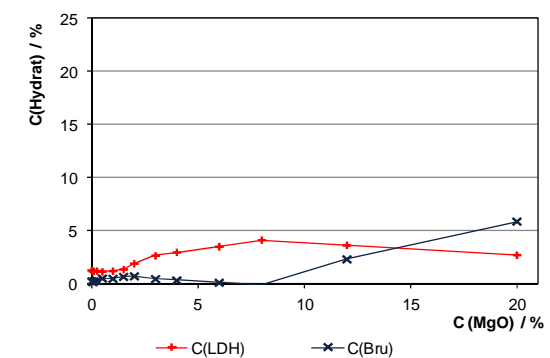
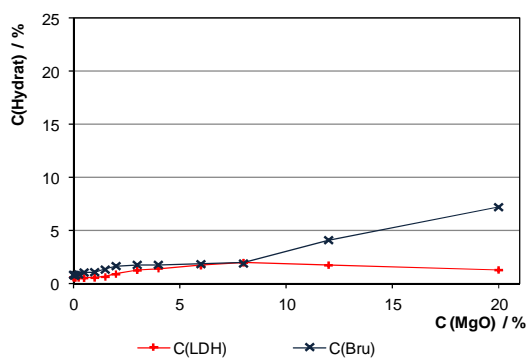
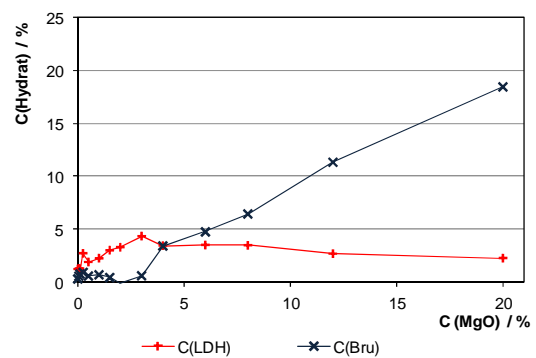
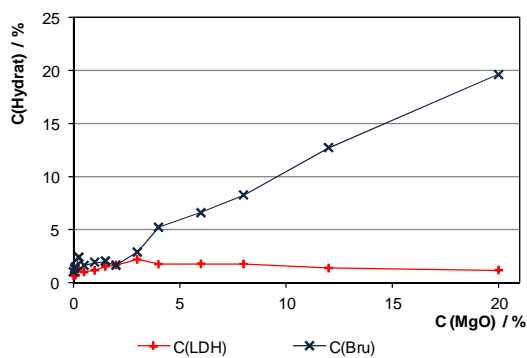
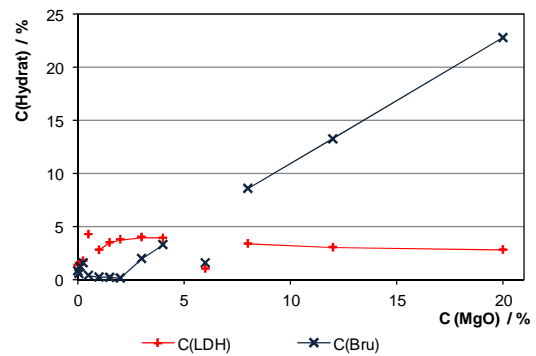
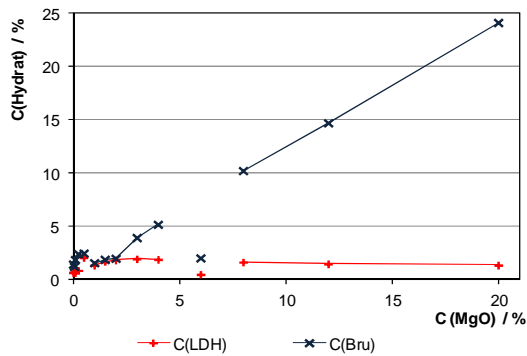
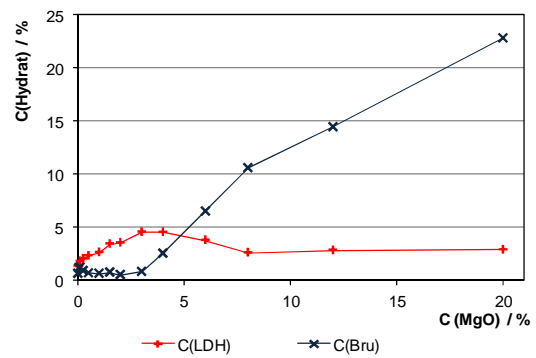
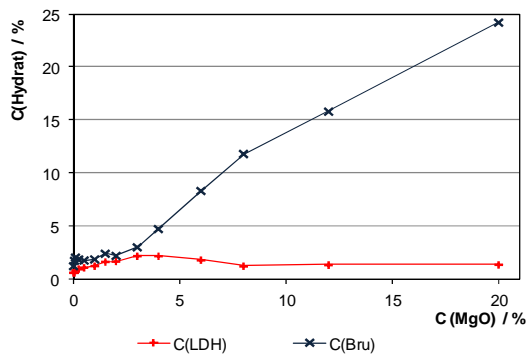
Nabatec Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 364: TGA des abgebundenen Binderleimes mit einem MgO-Gehalt von 20,0 %, kalziniert bei 1100°C

Tabelle 72: Zusammenfassung der TGA-Daten aller Binderleime des Kapitels 4.2.1.: Die Zersetzungsstufen S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> und S<sub>3</sub> und das Verhältnis S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub>

MgO Gehalt	/ %	0	0,05	0,1	0,25	0,5	1	1,5	2	3	4	6	8	12	20
<b>9<sub>kalz.</sub> = 500°C</b>															
TGA Massenverlust (25-110°C) =S <sub>1</sub>	/ %	0,2022	0,0021	0,2936	0,2965	0,3571	0,3680	0,3794	0,4293	0,5416	0,6219	0,7274	0,7131	0,6954	0,7598
TGA Massenverlust (110-190°C) =S <sub>2</sub>	/ %	0,0935	0,0911	0,1259	0,1426	0,1628	0,1850	0,2423	0,2490	0,3215	0,3202	0,2663	0,1828	0,1993	0,2027
TGA Massenverlust (190-550°C) =S <sub>3</sub>	/ %	0,5792	0,7328	0,8957	0,8711	0,8861	0,9670	1,2454	1,2003	1,5974	2,1201	3,1149	4,0192	5,2805	7,8713
S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub>	/ %	16,1	12,4	14,1	16,4	18,4	19,1	19,5	20,7	20,1	15,1	8,5	4,5	3,8	2,6
<b>9<sub>kalz.</sub> = 700°C</b>															
TGA Massenverlust (25-110°C) =S <sub>1</sub>	/ %	0,2682	0,0025	0,0023	0,2899	0,4468	0,3330	0,4321	0,4639	0,5540	0,6149	0,1825	0,6832	0,7367	0,7962
TGA Massenverlust (110-190°C) =S <sub>2</sub>	/ %	0,0945	0,0997	0,0952	0,1236	0,3002	0,1961	0,2456	0,2660	0,2820	0,2756	0,0704	0,2376	0,2134	0,1965
TGA Massenverlust (190-550°C) =S <sub>3</sub>	/ %	0,6358	0,5813	0,7728	0,9947	1,3757	0,8864	1,0849	1,1555	1,7896	2,1638	0,7697	3,6367	4,9717	7,8406
S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub>	/ %	14,9	17,2	12,3	12,4	21,8	22,1	22,6	23,0	15,8	12,7	9,1	6,5	4,3	2,5
<b>9<sub>kalz.</sub> = 900°C</b>															
TGA Massenverlust (25-110°C) =S <sub>1</sub>	/ %	0,2331	0,0021	0,2279	0,3750	0,2494	0,2640	0,2953	0,2893	0,4013	0,4571	0,5047	0,6024	0,5881	0,5756
TGA Massenverlust (110-190°C) =S <sub>2</sub>	/ %	0,0901	0,0939	0,0928	0,1959	0,1373	0,1624	0,2157	0,2360	0,3107	0,2462	0,2510	0,2495	0,1928	0,1632
TGA Massenverlust (190-550°C) =S <sub>3</sub>	/ %	0,4814	0,5782	0,6374	1,1226	0,7649	0,9091	1,0534	0,9735	1,5084	2,0985	2,5287	3,0424	4,3048	6,3669
S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub>	/ %	18,7	16,2	14,6	17,5	18,0	17,9	20,5	24,2	20,6	11,7	9,9	8,2	4,5	2,6
<b>9<sub>kalz.</sub> = 1000°C</b>															
TGA Massenverlust (25-110°C) =S <sub>1</sub>	/ %	0,3233	0,2233	0,2172	0,2302	0,2446	0,2534	0,2827	0,3510	0,3748	0,3818	0,3921	0,3671	0,5622	0,6282
TGA Massenverlust (110-190°C) =S <sub>2</sub>	/ %	0,0911	0,0848	0,0840	0,0867	0,0823	0,0867	0,0973	0,1362	0,1890	0,2115	0,2499	0,2936	0,2589	0,1935
TGA Massenverlust (190-550°C) =S <sub>3</sub>	/ %	0,4608	0,4152	0,4326	0,4563	0,5076	0,5203	0,6211	0,7992	0,9435	0,9938	1,0915	1,2010	1,8076	2,6280
S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub>	/ %	19,8	20,4	19,4	19,0	16,2	16,7	15,7	17,0	20,0	21,3	22,9	24,4	14,3	7,4
<b>9<sub>kalz.</sub> = 1100°C</b>															
TGA Massenverlust (25-110°C) =S <sub>1</sub>	/ %	0,2037	0,1697	0,1986	0,1775	0,1887	0,2038	0,2191	0,2028	0,2561	0,3562	0,2967	0,3029	0,3493	0,4444
TGA Massenverlust (110-190°C) =S <sub>2</sub>	/ %	0,0946	0,0959	0,0941	0,0945	0,0960	0,0949	0,0985	0,0964	0,1087	0,1447	0,1757	0,1998	0,2753	0,2128
TGA Massenverlust (190-550°C) =S <sub>3</sub>	/ %	0,6947	0,5010	0,7640	0,5085	0,5756	0,5247	0,5290	0,6319	0,7653	0,8415	0,9140	0,9369	1,4362	1,9782
S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub>	/ %	13,6	19,1	12,3	18,6	16,7	18,1	18,6	15,3	14,2	17,2	19,2	21,3	19,2	10,8



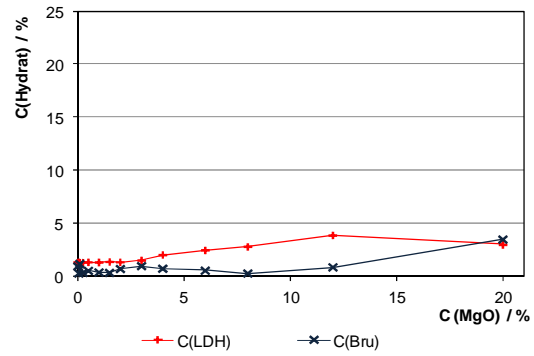
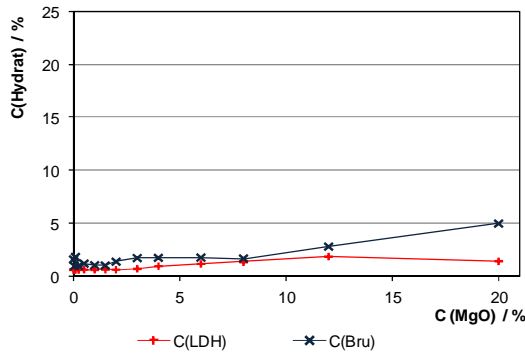


Diagramm 369:  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 1100^{\circ}\text{C}$

Diagramm 374:  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 1100^{\circ}\text{C}$

Diagramm 365 - Diagramm 369 (Links): Theoretischer LDH- und Brucitgehalt der hydratisierten Binderleime in Abhängigkeit von MgO-Gehalt und -Kalzinationstemperatur, unter der Annahme es liegt Ht-LDH nach Pesic *et al.* [Pes1992] vor.

Diagramm 370 - Diagramm 374 (Rechts): Theoretischer LDH- und Brucitgehalt der hydratisierten Binderleime in Abhängigkeit von MgO-Gehalt und -Kalzinationstemperatur, unter der Annahme es liegt Mg-Ht nach Miyata [Miy1980] vor.

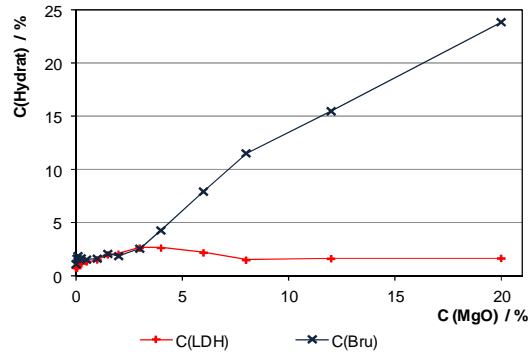


Diagramm 375:  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 500^{\circ}\text{C}$

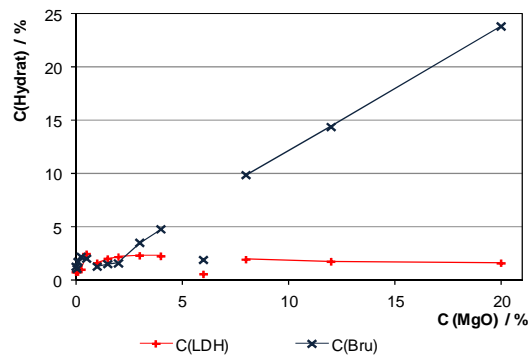


Diagramm 376:  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 700^{\circ}\text{C}$

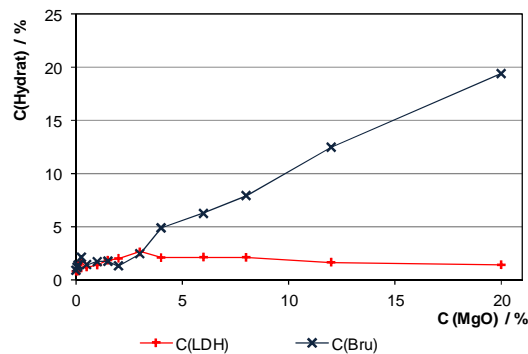


Diagramm 377:  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 900^{\circ}\text{C}$

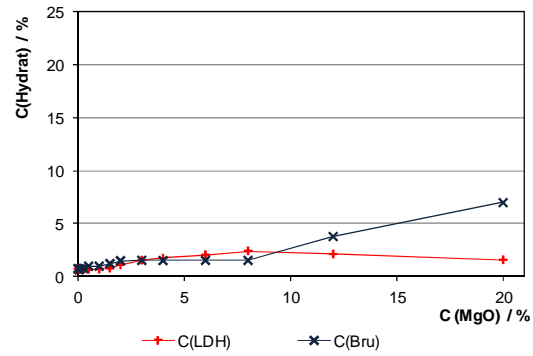


Diagramm 378:  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 1000^\circ\text{C}$

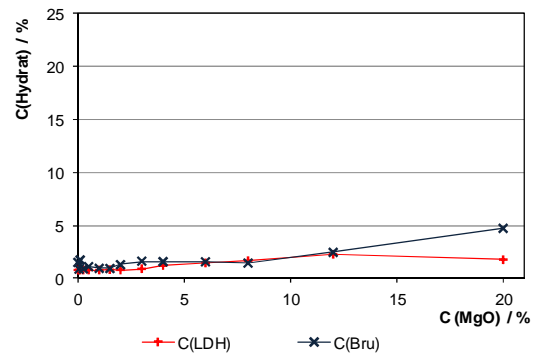


Diagramm 379:  $\vartheta_{\text{kalz.}} = 1100^\circ\text{C}$

Diagramm 375 - Diagramm 379: Theoretischer LDH- und Brucitgehalt der hydratisierten Binderleime in Abhängigkeit von MgO-Gehalt und -Kalzinationstemperatur, unter der Annahme es liegt Al-Ht nach Miyata [Miy1980] vor.

## 6.7. Anhang zu Kapitel 4.2.2.

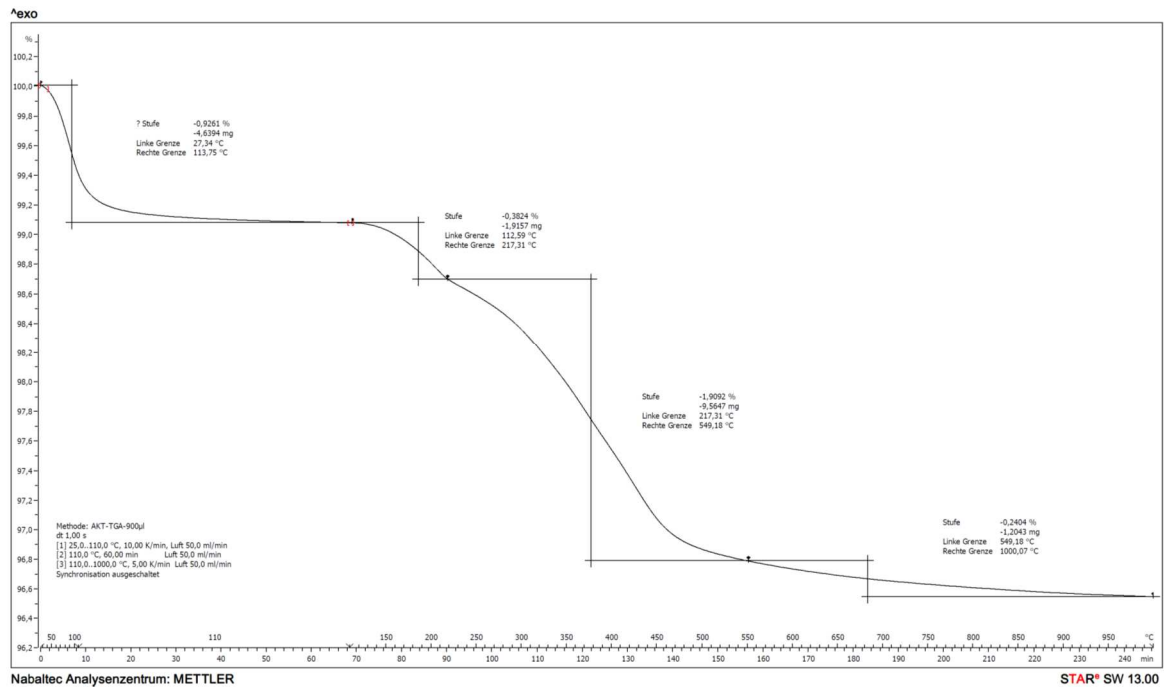


Diagramm 380: TGA des abgebundenen Binderleimes aus kalziniertem Böhmit, kalziniert bei 1000°C, mit einem MgO-Gehalt von 2,7 %

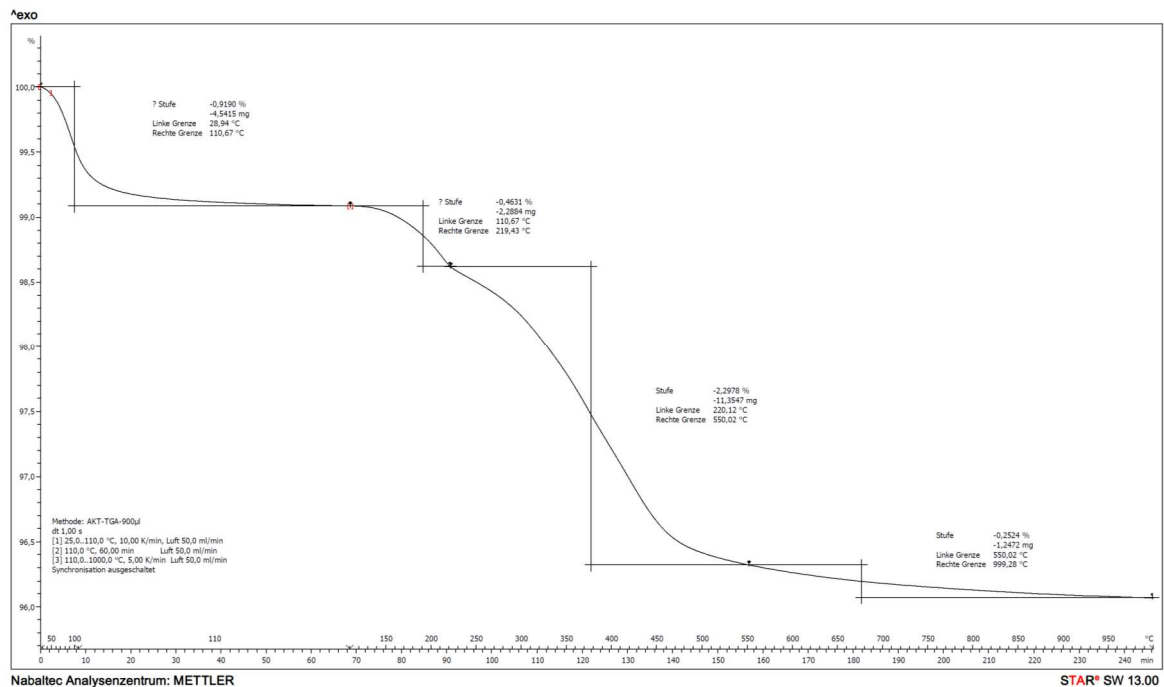


Diagramm 381: TGA des abgebundenen Binderleimes aus kalziniertem Böhmit, kalziniert bei 1000°C, mit einem MgO-Gehalt von 4,0 %

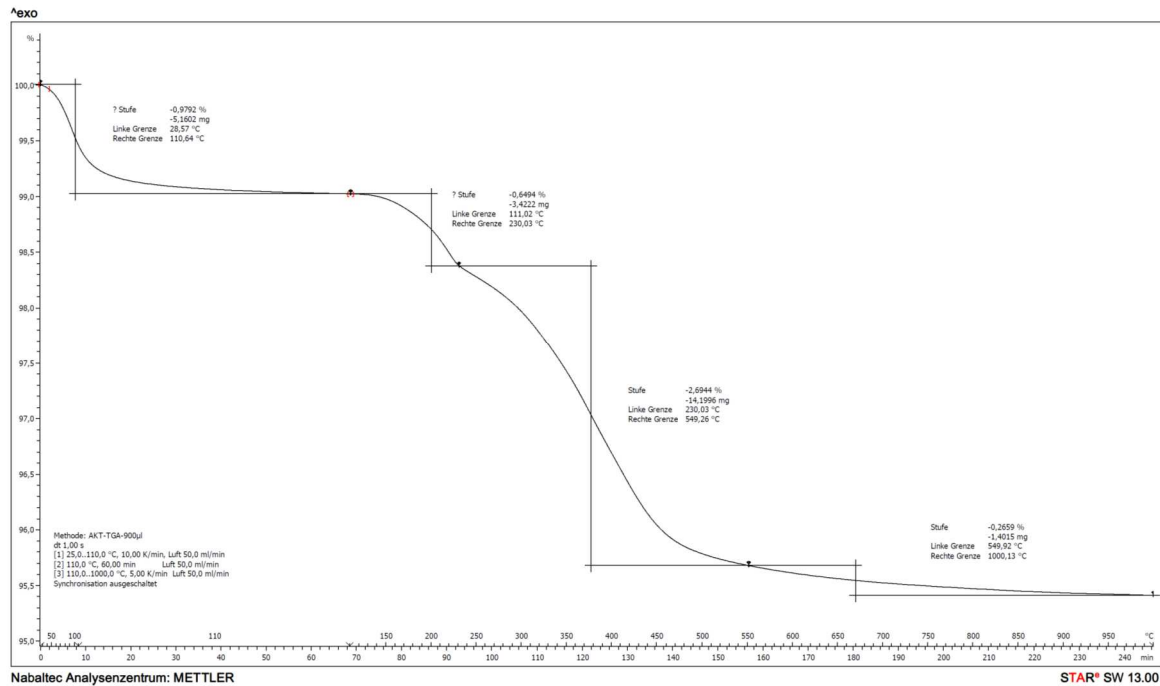


Diagramm 382: TGA des abgebundenen Binderleimes aus kalziniertem Böhmit, kalziniert bei 1000°C, mit einem MgO-Gehalt von 6,0 %

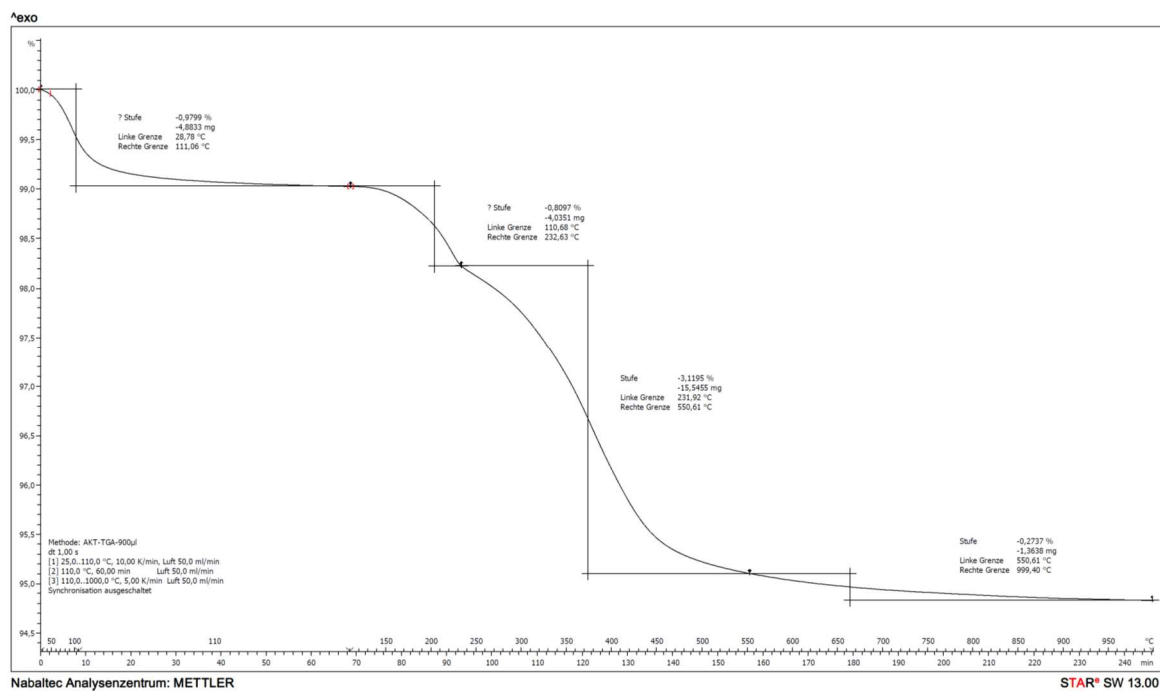


Diagramm 383: TGA des abgebundenen Binderleimes aus kalziniertem Böhmit, kalziniert bei 1000°C, mit einem MgO-Gehalt von 9,0 %



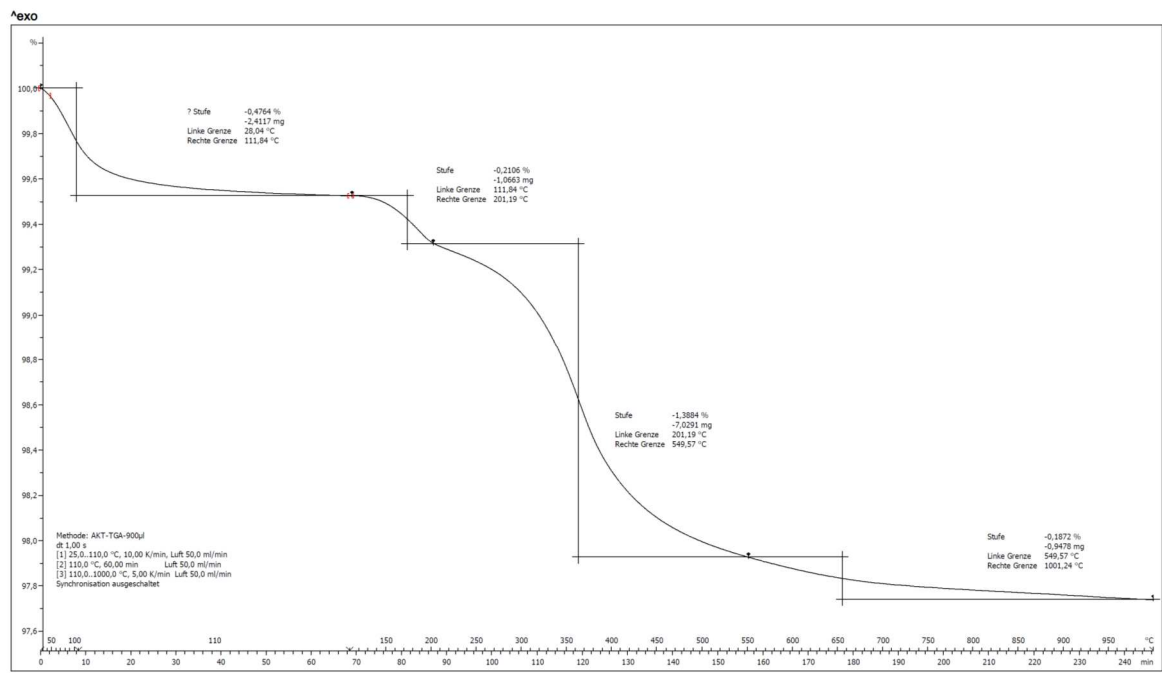


Diagramm 384: TGA des abgebundenen Binderleimes aus kalziniertem Böhmit, kalziniert bei 1240°C, mit einem MgO-Gehalt von 2,7 %

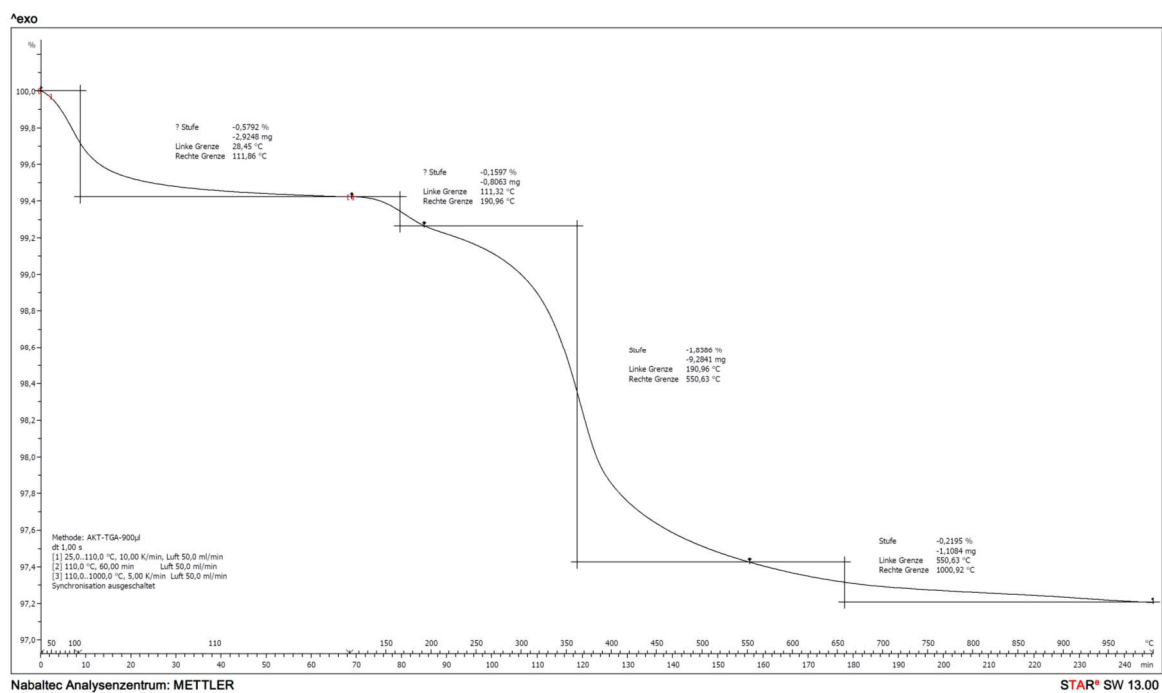


Diagramm 385: TGA des abgebundenen Binderleimes aus kalziniertem Böhmit, kalziniert bei 1240°C, mit einem MgO-Gehalt von 4,0 %

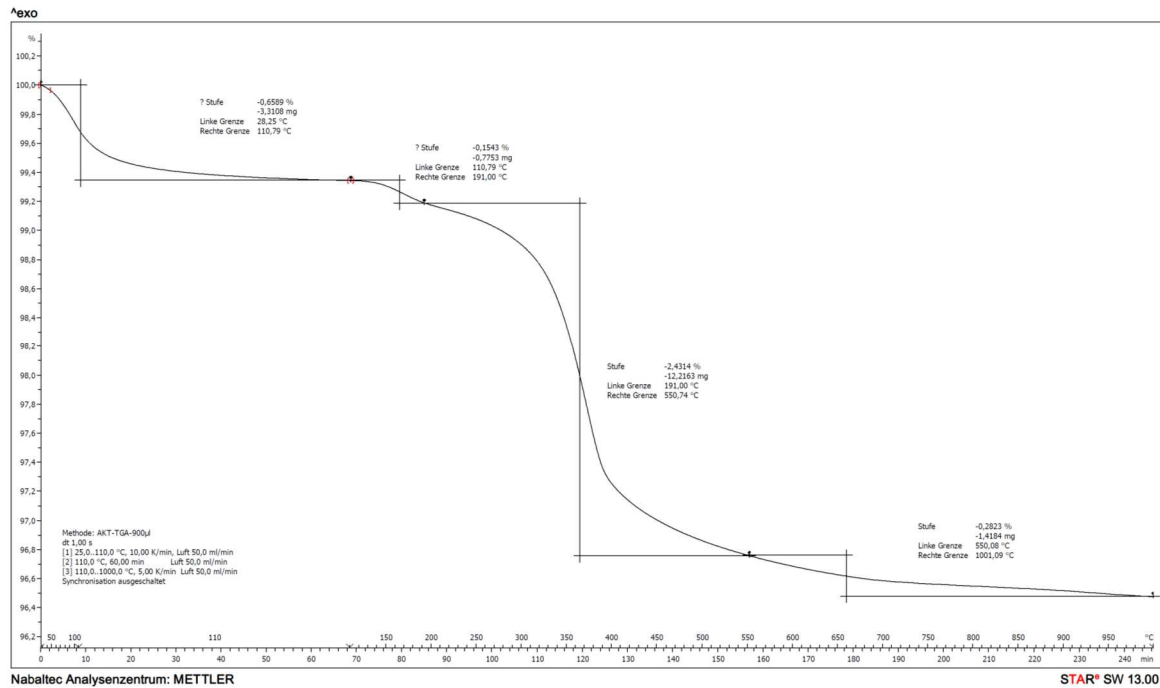


Diagramm 386: TGA des abgebundenen Binderleimes aus kalziniertem Böhmit, kalziniert bei 1240°C, mit einem MgO-Gehalt von 6,0 %

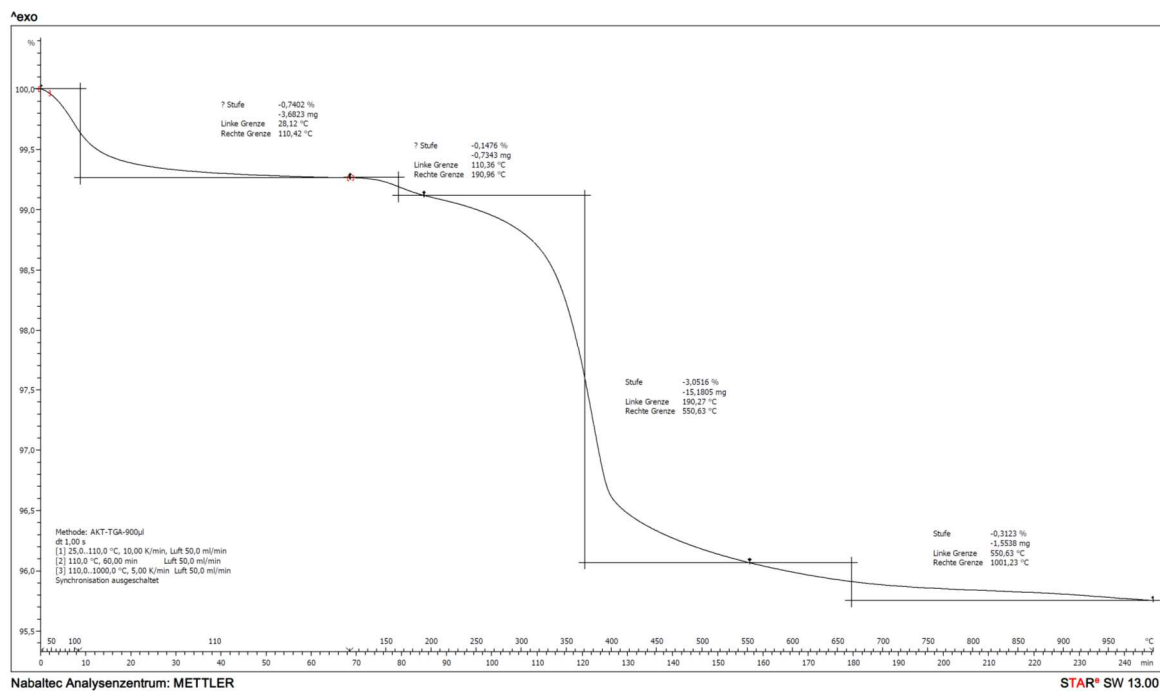
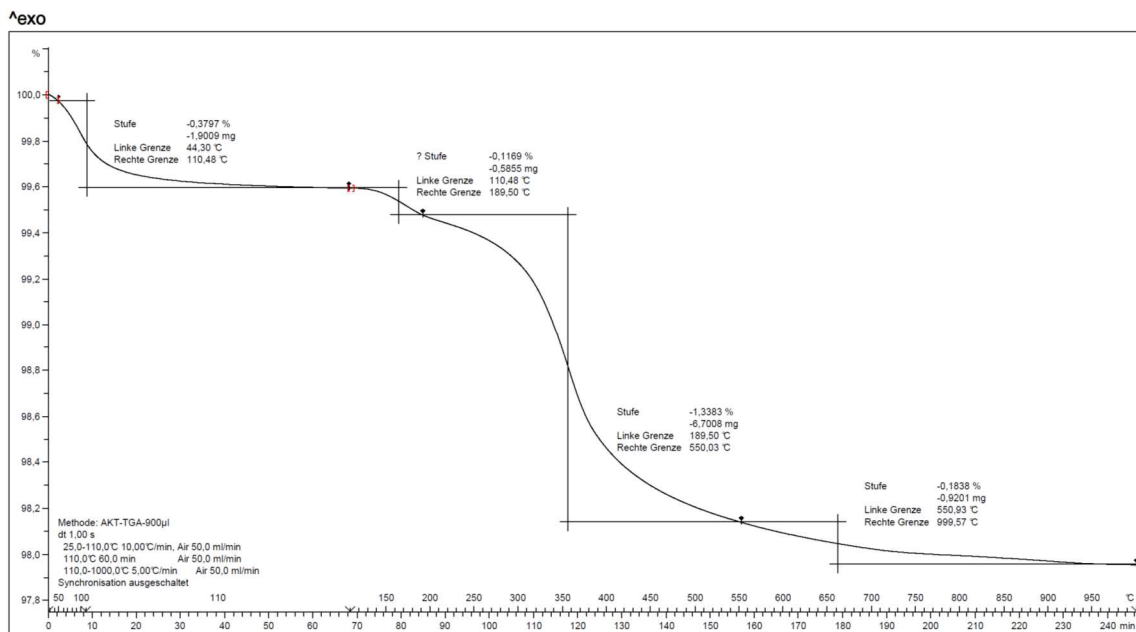


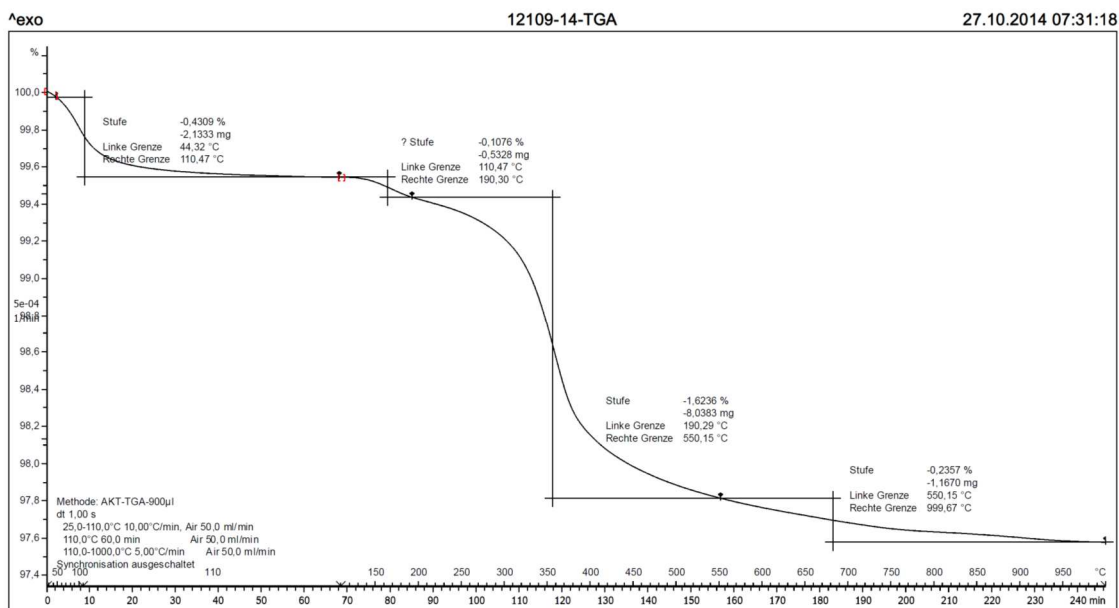
Diagramm 387: TGA des abgebundenen Binderleimes aus kalziniertem Böhmit, kalziniert bei 1240°C, mit einem MgO-Gehalt von 9,0 %



Nabaltac Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 9.20

Diagramm 388: TGA des abgebandenen Binderleimes aus kalziniertem Böhmit, kalziniert bei 1480°C, mit einem MgO-Gehalt von 2,7 %



Nabaltac Analysenzentrum: METTLER

STAR® SW 13.00

Diagramm 389: TGA des abgebandenen Binderleimes aus kalziniertem Böhmit, kalziniert bei 1480°C, mit einem MgO-Gehalt von 4,0 %

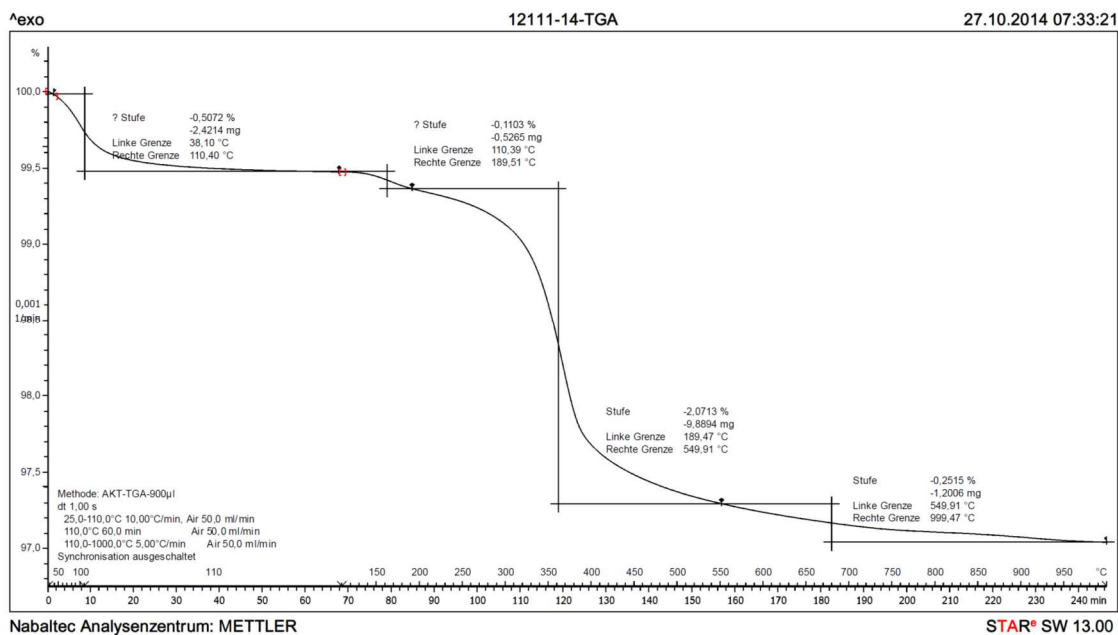


Diagramm 390: TGA des abgebundenen Binderleimes aus kalziniertem Böhmit, kalziniert bei 1480°C, mit einem MgO-Gehalt von 6,0 %

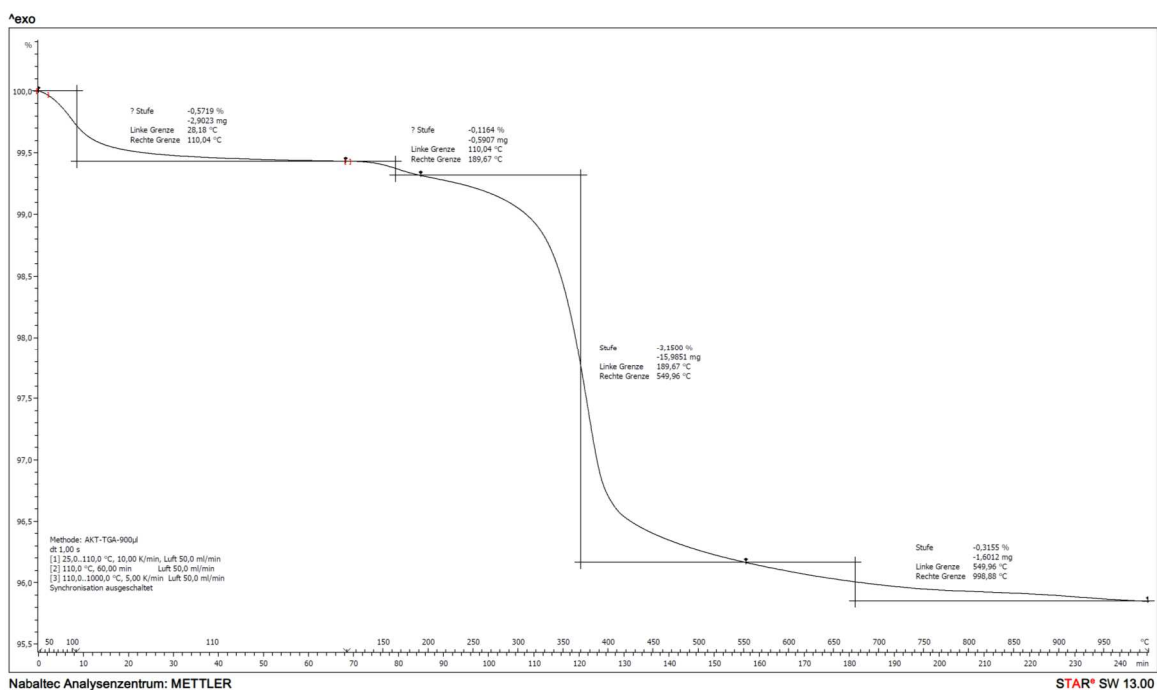


Diagramm 391: TGA des abgebundenen Binderleimes aus kalziniertem Böhmit, kalziniert bei 1480°C, mit einem MgO-Gehalt von 9,0 %

## 6.8. Anhang zu Kapitel 4.3.2.

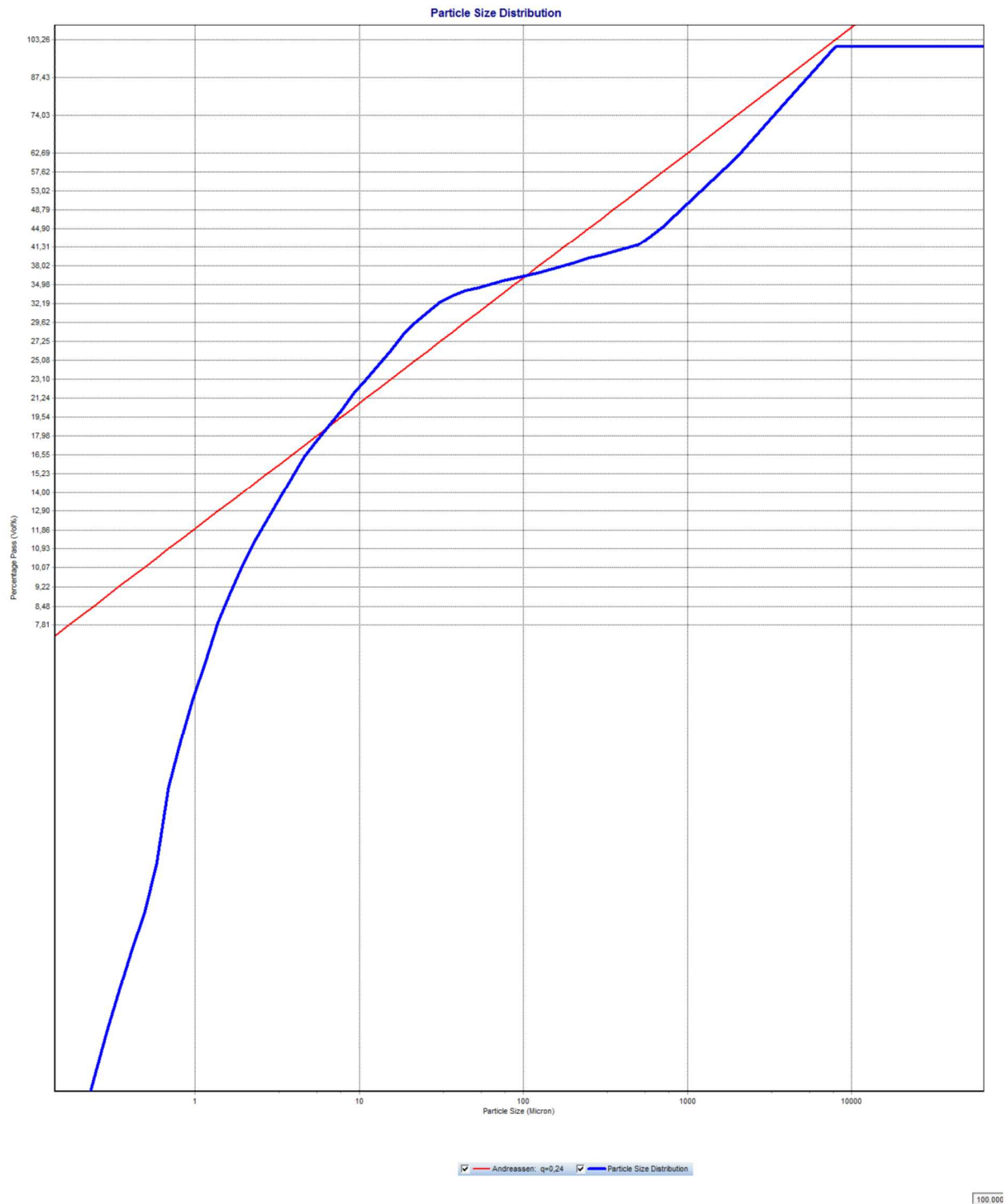
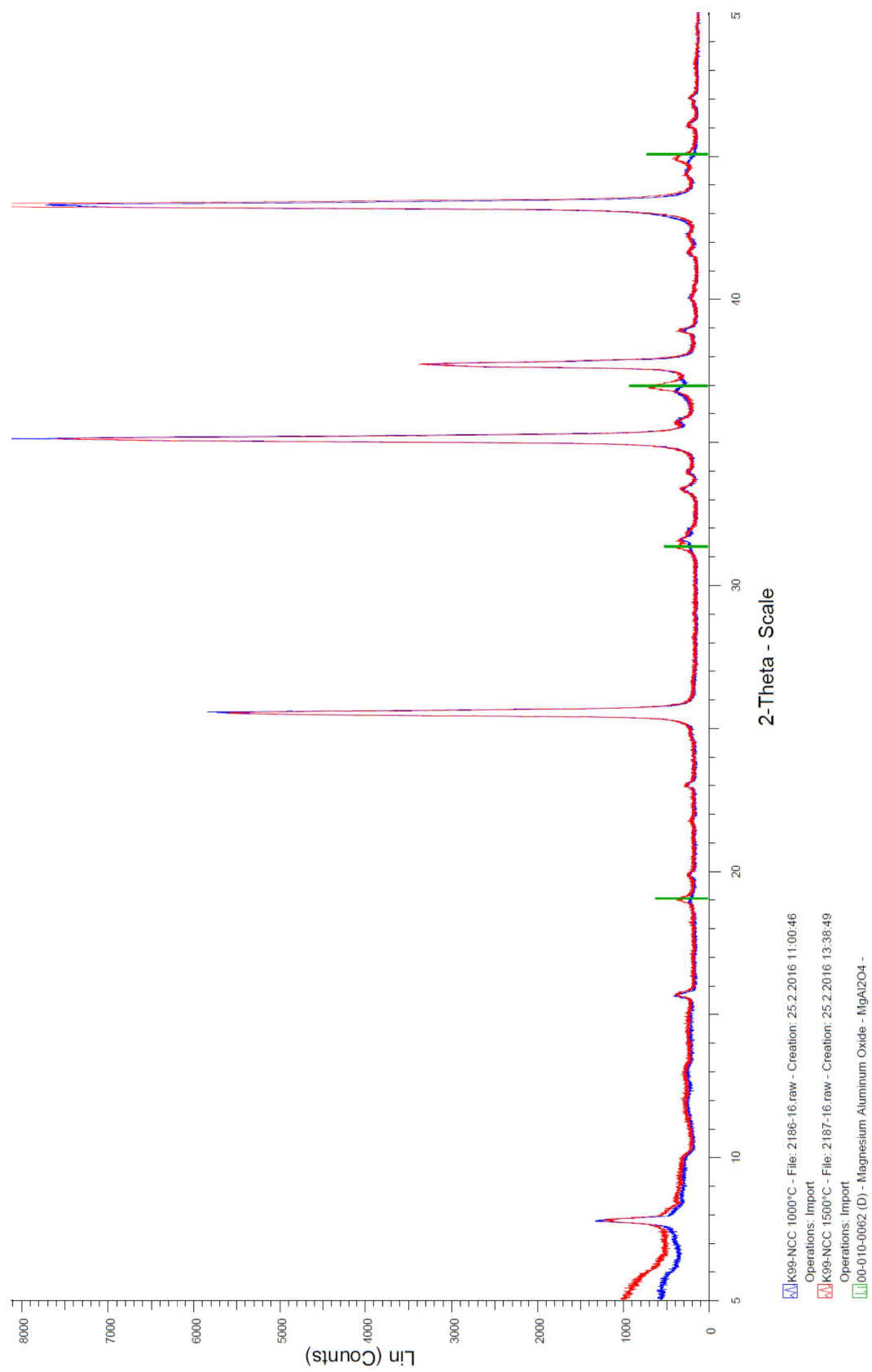


Diagramm 392: kumulierte Partikelgrößenverteilung des Testbetons.

— gemessen — berechnet nach Gleichung 16



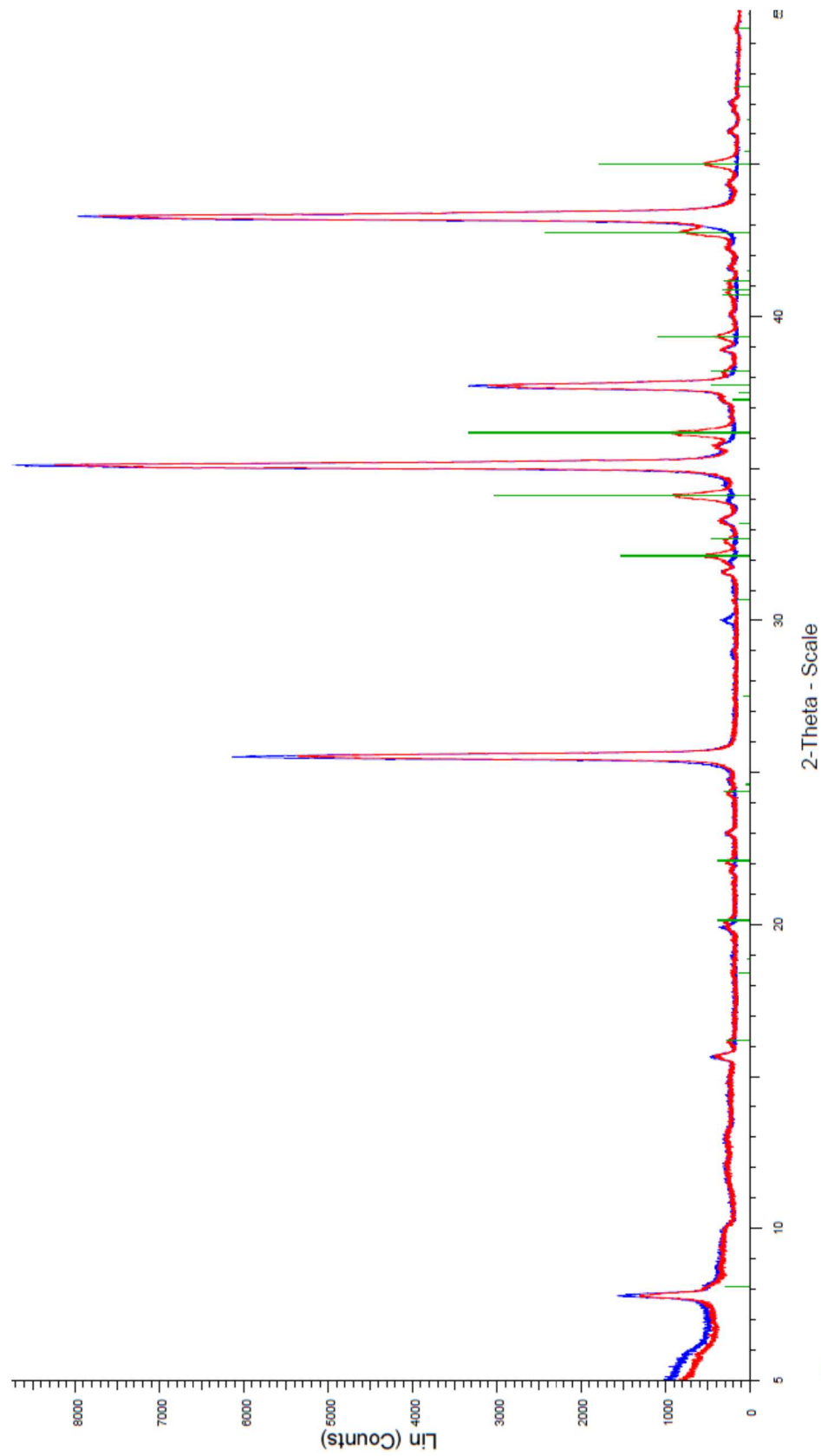


Diagramm 394: Veränderung des Phasenbestandes eines zementgebundenen Korundbetons zwischen 1000°C und 1500°C, bestimmt mittels XRD-Analyse

## 7. Verzeichnisse

### 7.1. Literaturverzeichnis

Alt2001

I. A. Altun

Effect of temperature on the mechanical properties of self-flowing low cement refractory concrete

Cement and Concrete Research 31 (2001), 1233-1237

Arr2013

C. Arruda

Hydrotalcite ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ): A Potentially Useful Raw Material for Refractories

Interceram – Refractories Manual I (2013), 187 - 191

Aut1994

Autorenteam des Redaktionsausschusses im Didier Forschungsinstitut

Feuerfeste Werkstoffe und ihre Merkmale

Technische Keramische Werkstoffe (J. Kriegesmann), 25. Ergänzungslieferung, Dezember 1994, Deutscher Wirtschaftsdienst (DWD-Verlag) Köln

Ber2009

J. Berjonneau, P. Prigent, J. Poirier

The development of a thermodynamic model for  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags

Ceramics International 35 (2009), 623–635

Bra1961

A. Braniski

Hochfeuerfester Beton aus feuerfestem Bariumtonerdezement

Tonindustrie-Zeitung 85 (1961), Heft 6, 129 - 135

Bra2009

M.A.L. Braulio, L.R.M. Bittencourt, V.C. Pandolfelli,

Selection of binders for *in situ* spinel refractory castables

Journal of the European Ceramic Society 29 (2009), 2727-2735

Bra2010a

M. A. L. Braulio, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli

Microsilica Road-Map for Alumina-Magnesia castables expansion

Refractories Applications and News 15 (2010), Number 4 (July/August), 12-15



Bra2010b

M. A. L. Braulio, G. B. Cintra, Y. W. Li, V. C. Pandolfelli  
Aggregate Effects on the Thermal Shock Resistance of Spinel-Forming Refractory Castables  
Refractories Worldforum 2 (2010), 3, 102-106

Bra2010c

M. A. L. Braulio, G. G. Morbioli, D. H. Milanez, V. C. Pandolfelli  
Calcium aluminate cement source evaluation for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO refractory castables  
Ceramics International 37 (2010), 215 - 221

Bud2010

W. N. Budhysutano, H. J. M. Kramer, D. v. Agterveld, A. G. Talma, P. J. Jansens  
Pre-treatment of raw materials for the hydrothermal synthesis of hydrotalcite-like compounds  
Chemical Engineering Research and Design 88 (2010), 1445-1449

Buh2002

A. Buhr  
Raw material concepts for SiO<sub>2</sub> free high strength castables in the  
temperature range up to 1200°C  
45th international colloquium on refractories, Aachen, Oct. 2002

Car1957

E.T. Carlson  
Some Observations on Hydrated Monocalcium Aluminate and Monostrontium Aluminate  
Journal of Research of the National Bureau of Standards 59 (1957), No. 2 (August), 107-111

Car2004

F.A. Cardoso, M. D. M. Innocentini, M. F. S. Miranda, F. A. O. Valenzuela, V. C. Pandolfelli  
Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables  
Journal of the European Ceramic Society 24 (2004), 797-802

Car2007

X. Carrier, E. Marceau, J.-F. Lambert, M. Che  
Transformations of  $\gamma$ -alumina in aqueous suspensions  
1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH  
Journal of Colloid and Interface Science 308 (2007), 429-437

Cha2009

A. K. Chatterjee  
Re-examining the prospects of aluminous cements based on alkali-earth and rare-earth oxides  
Cement and Concrete Research 39 (2009), Issue 11 (November), 981-988,

Cha2013

E. Chabas, C. Ulrich, P. Caneri  
Improving flowability of low-cement castable refractories using fine-ground alumina  
American Ceramic Society Bulletin 92 (2013), No. 9, 23-24

Cur2009

L. Ćurković, M. Fudurić Jelača  
Dissolution of alumina ceramics in HCl aqueous solution  
Ceramics International 35 (2009), 2041-2045

Das2003

S. K. Das, R. Sarkar, P. K. Mandal, S. Mukherjee  
No-Cement High-Alumina Self-Flow Castable  
American Ceramic Society Bulletin 82 (2003), No. 2, 55-59

Das2008

B. Dash, B.R. Das, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, S.C. Das  
Acid dissolution of alumina from waste aluminium dross  
Hydrometallurgy 92 (2008), 48-53

Dia2007

L.A. Diaz, R. Torrecillas, A.H. de Aza, P. Pena  
Effect of spinel content on slag attack resistance of high alumina refractory castables  
Journal of the European Ceramic Society 27 (2007), 4623-4631

DIF2016

N.N.  
Strahlverschleiß bis 1400°C  
Deutsches Institut für Feuerfest und Keramik GmbH, Höhr Grenzhausen  
[http://www.difk.de/basis/downloads/strahlverschlei\\_0913.pdf](http://www.difk.de/basis/downloads/strahlverschlei_0913.pdf) (10.05.2016)

Ding1992

D. R. Dinger, J. E. Funk,  
Particle Packing III – Discrete versus Continuous Particle Sizes  
Interceram 41 (1992), No. 5, 332-334

Dün2013

C. Dünzen, T. von Rymon Lipinski  
Ein neues, alternatives Hydraulisches Bindemittel auf Aluminiumoxidbasis  
Europäisches Patentamt, EP 131 83911.0, 2013

Dün2016

C. Dünzen, A. Wolter  
Setting behaviour and hydration mechanism of a novel cement-free binder system based on reactive  $\alpha$ -alumina  
proceedings of the 59th international colloquium on refractories (2016), 94-98

Fan1995

H.S. Fang, C.H. Cha, S.Y. Yang  
Development of self-flowing castable  
Unitecr 1995 – 4th Biennial Worldwide Congress, (Global development of refractories 1), Kyoto, Japan, 1995, Vol.1, 264-271

- Fei1942a  
W. Feitknecht  
Über die Bildung von Doppelhydroxyden zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen  
Helvetica chimica acta 25 (1942), 555-560
- Fei1942b  
W. Feitknecht, M. Gerber  
Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III –  
Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd  
Helvetica chimica acta 25 (1942), 131-137
- Fru1985  
O. Fruhwirth, G. W. Herzog, I. Hollerer, A. Rachetti  
Dissolution and Hydration Kinetics of MgO  
Surface Technology 24 (1985), 301-317
- Ges1985  
W. Gessner, D. Müller, H. Schubert  
Zur Kenntnis der Phase  $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 524 (1985), 59-67
- Gha2002  
K. Ghanbari Ahari, J. H. Sharp, W. E. Lee  
Hydration of refractory oxides in castable bond systems –I: alumina, magnesia and  
alumina-magnesia mixtures  
Journal of the European Ceramic Society 22 (2002), 495-503
- Göt2006  
F. Götz-Neunhoeffler  
Modelle zur Kinetik der Hydratation von Calciumaluminatzement mit Calciumsulfat aus  
kristallchemischer und mineralogischer Sicht  
Erlanger Forschungen Reihe B, Naturwissenschaften und Medizin, Band 29, 2006  
(ISBN 3-930357-78-X)
- Grö2008  
Michael Grömling  
Ein Volkswirtschaftliches Porträt der deutschen Baustoffindustrie  
Bundesverband für Baustoffe – Steine und Erden e.V. Berlin 3. Auflage 2008, 23
- Har1990  
L.D. Hart  
History of Alumina Chemicals  
Alumina Chemicals: science and technology handbook  
The American Ceramic Society, Inc., 3-5, 1990, ISBN 0-916094-33-2
- Has1998  
K. C. Hass, W. F. Schneider, A. Curioni, W. Andreoni  
The Chemistry of Water on Alumina Surfaces: Reaction Dynamics from First Principles  
Science 282, (1998), 9 (October) 265-268

Hei2007

J. Heinrich

Formgebung

Salmang Scholze Keramik, 7. Auflage, Springer Verlag Berlin, 2007, 568 – 628

ISBN 3-540-63273-5

Hof1972

G.C. Hoff

Porosity-strength considerations for cellular concrete

Cement and Concrete Research 2 (1972), 91-100

Hom2005

H. Hommer, K. Wutz

Recent developments in Deflocculants for Castables

Unitecr 2005 – 9<sup>th</sup> Biennial Worldwide Congress, ISBN 978-1-57498-266-4

Hüt1957

G. Hütig

Über die Zwischenzustände bei der Bildung von Magnesiumaluminat aus Magnesiumoxyd und Aluminiumoxyd und bei der Bildung von Magnesiumferrit aus Magnesiumoxyd und Eisen-(III)-oxyd, verfolgt mit der Hahnschen Emaniermethode

Mh. Chem. 88(1957), H. 4

Hyd2016

Hydrotalcite Mineral Data

<http://webmineral.com/data/Hydrotalcite.shtml#.VrRrLbX2fVI>

05.02.2016

Jar2013

D.A. Jarvis

An Overview or the Current 2013 Global Refractories Industry

Interceram – Refractories Manual II (2013), 262-266

Jaw1993

Z. Jaworska-Galas, S. Janiak, W. Mista, J. Wrzyszczy, M. Zawadzki

Morphological and phase changes of transition aluminas during their rehydration

Journal of Materials Science 28 (1993), 2075-2078

Jia2014

Q. Jia, J. Zhang, T. ge, X. Liu

Effect of Temperature and Additives on the Hydration Behaviour of MgO-Powders

Interceram – Refractories Manual 1 (2014), 133-135

Kar2007

E. Karadeniz, C. Gurcan, S. Ozgen, S. Aydin

Properties of alumina based low-cement self flowing castable refractories

Journal of the European Ceramic Society 27 (2007), 1849-1853

Kas2013

J. Kasper, K. Schwarz, O. Krause

Abbindekinetik feuerfester Betone – Untersuchungen mittels elektrischer Leitfähigkeit während des Abbindens

Technische Keramische Werkstoffe (J. Kriegesmann),

137. Ergänzungslieferung, November 2013, Deutscher Wirtschaftsdienst (DWD-Verlag) Köln

Kit1995

A. Kitamura, K. Onizuka, K. Tanaka

Hydration Characteristics of Magnesia

Taikabutsu Overseas 16 (1995), No. 3, 3-11

Kla2004

D. Klank

Umfassende Partikelanalyse durch Kombination verschiedener Messverfahren

Quantachrome GmbH, Odelzhausen, Partikelwelt No. 3 Januar 2004

Kla2015

S. Klaus, A. Buhr, D. Schmidtmeier, S. Kuiper, F. Goetz-Neunhoeffler

Hydration of Calcium Aluminat Cement Phases CA and CA<sub>2</sub> in Refractory Applications

Unitcr 2015 – 14<sup>th</sup> Biennial Worldwide Congress, Proceeding Nr. 333, 2015

(ISBN 978-3-9815813-1-7)

Kob1997

M Kobayashi, K. Kataoka, Y. Sakamoto, I. Kifune

Use of Alumina-Magnesia Castables in Steel ladle Sidewalls

Taikabutsu Overseas 17 (1997), No. 3, 39-44

Koc2015

R. Kockeey Lorenz, A. Buhr, D. Schmidtmeier, Z. Tian, D. Zacherl, S. Chatterjee, J. Dutton

The Value of Additives in Refractory Castables - Castables without Silica Fume

Unitcr 2015 – 14<sup>th</sup> Biennial Worldwide Congress, Proceeding Nr. 232, 2015

(ISBN 978-3-9815813-1-7)

Kop1990

J. E. Kopanda, G. MacZura,

Production Processes, Properties and Applications for Calcium Aluminate Cements

Alumina Chemicals, Science and Technology Handbook, Westerville, USA, 171 – 183, 1990

Kra2015

O. Krause, T. Klein, D. Tischer, K. Schwarz, M. Kuhn, J. Kasper

Die Abbindegeschwindigkeit von Zement-Suspensionen und Feuerbetonen – Der Einfluss des Mischvorgangs

Keramische Zeitschrift 2 (2015), 94-97

Kri1994

G. Kriechbaum, V. Gnauck, G. Routschka

The Influence of SiO<sub>2</sub> and Spinel on the Hot Properties of High Alumina Low Cement Castables

Forschungsgemeinschaft Feuerfest, Bonn, Stahl und Eisen, spi, (1994), 150-159

Küh2008

T. Kühn

Synthese und Charakterisierung von zinkhaltigen Layered Double Hydroxides mit organischen Zwischenschichtanionen

Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2008

Lef2002

G. Lefèvre, M. Duc, P. Lepeut, R. Caplain, M. Fédoroff

Hydration of „gamma“-Alumina in Water and Its Effects on Surface Reactivity

Langmuir 18 (2002), 7530-7537, American Chemical Society

Lev1964

E. Levin

Phase Diagrams for Ceramists, Vol. 1, Fig. 712, P. 246

The American Ceramic Society Inc. 1964

Luz2015

A. P. d. Luz, M. A. L. Braulio, V. C. Pandolfelli

Chapter 2, Fundamentals on Particle Dispersion

Refractory Castable Engineering, Göller Verlag, 2015, 21 – 90,

ISBN 978-3-87264-004-8

Mac1993

K. J. D. MacKenzie, R. H. Meinhold, B. L. Sherriff, Z. Xu

<sup>27</sup>Al and <sup>25</sup>Mg Solid-state Magic-angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance study of Hydrotalcite and its Thermal Decomposition Sequence

J. Mater. Chem. 3 (1993), 12, 1263-1269

Mai2005

S. Maitra, S. Bose, N. Bandyopadhyay, A. Roychoudhury

Dehydration kinetics of calcium aluminate cement hydrate under non-isothermal conditions

Ceramics international 31 (2005), 371-374

Mar2006

B. Marbun

Kinetik der Hydratation von CaO und MgO

Dissertation, TU Clausthal, 2006

Mas1995

F. Massaza

The System SrO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

From the Istituto Chimici Industriale, 41, 114 Mailand, 1995

Miy1980

S. Miyata

Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition

Clays and Clay Minerals 28 (1980), NO 1, 50-56

Möh1997

S. Möhmel, W. Geßner

The influence of alumina reactivity on the hydration behaviour of mono calcium aluminate

Solid State Ionics 101-103 (1997), 937-943

Möh1999

S. Möhmel, W. Gessner, D. Mueller, T. Bier  
The influence of aluminas on the behaviour of CA/CA<sub>2</sub> cement during hydration and thermal treatment  
Unitecr 1999 - 6 th Biennial World Congress

Möh2002

S. Möhmel  
Die Reaktionen von Calciumaluminaten bei Hydratation und thermischer Behandlung  
Beiträge zur Chemie der Hochtonerdezemente  
Habilitation, TU Bergakademie Freiberg, 2002

Mor1988

J. Mori, M. Sakaguchi, S. Yoshimura  
Suppression of Slag Penetration on Spinell Added Alumina Castable for Steel Ladle  
Taikabutsu Overseas 40 (1988), No. 10, 42

Mor2003

C. E. Mortimer, U. Müller  
Chemie, Das Basiswissen der Chemie  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2003, ISBN 3-13-484308-0

Mua1965

A. Muir, E.F. Osborn  
Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking  
Addison - Wesley Publishing Company Inc. Massachusetts 1965

Myh2008

B. Myhre  
Let's make a castable! Part I  
Refractories Applications and News 13 (2008), Number 3 (May/June), 16-24

Nak1995

Z. Nakagawa, N. Enomoto, I. Yi, K. Asano  
Effect of Corundum/Periclase sizes on expansion behavior during synthesis of Spinell  
Proc. Unitecr '95 (Global development of refractories 1), Kyoto, Japan (1995), 379-386

Nar1992

C.R. Narayanan, S. Srinivasan, A.K. Datye, R. Grote, A. Biaglow  
The Effect of Alumina Structure on Surface Sites for Alcohol Dehydration  
Journal of Catalysis 138 (1992), 659-674

Otr2009

S. Otroj, R. Marzban, Z. A. Nemati, N. Sajadi, M. R. Nilforoushan  
Behaviour of Alumina-Spinel self flowing Castables with nano-Alumina Particles Addition  
Ceramics Silikaty 53 (2009), (2), 98-101

Otr2011

S. Otraj, A. Daghighi

Microstructure and Phase Evolution of Alumina-Spinel self-flowing refractory castables containing nano-Alumina Particles

Ceramics International 37 (2011), 1003-1009

Par2004

C. Parr, F. Simonin, B. Touzo, C. Wöhrmeyer, B. Valdelièvre, A. Namba

The Impact of Calcium Aluminate Cement Hydration upon the Properties of Refractory Castables

Technical Papers, Kerneos Aluminate Technologies, Neuilly sur Seine Cedex, 2004

Pen2014

H. Peng, B. Myhre

New Insight on developing MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Gel bonded MgO Castables

57th International Colloquium on Refractories, Aachen, 2014

Pes1992

L. Pesic, S. Salipurovic, V. Markovic, D. Vucelic, W. Kagunya, W. Jones

Thermal Characteristics of a Synthetic Hydrotalcite-like Material

J. Mater. Chem. 2 (1992), (10), 1069-1073

Pet1991

A. Petzold, J. Ulbricht

Aluminiumoxid

Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1991, ISBN 3-342-00532-7

Pet1994

A. Petzold, J. Ulbricht

Feuerbeton und betonartige feuerfeste Massen und Materialien

Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, 1994, ISBN 3-342-00559-9

Pöt2015

J. Pötschke

Lebensdauer feuerfester Werkstoffe

Vulkan-Verlag Essen, 1. Auflage 2015 ISBN 978-8027-3166-2

Rac2004

R.P. Racher, R.W. McConnel, A. Buhr,

Magnesium Aluminate Spinel Raw Materials for High Performance Refractories for Steel Ladles  
Annual Conference of Metallurgists- Metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining

and Metallurgy, 2004, 705-718

Rac2005

R. P. Racher, R. Kockegety-Lorenz, G. Büchel, A. Buhr, D. Giersch

Improvements in workability Behaviour of Calcia-free hydratable Alumina Binders

UNITECR 2005 - 9<sup>th</sup> Biennial Worldwide Congress, Proceedings, 402-407, Orlando 2005



Roc2004

S. D. F. Rocha, M. B. Mansur, V. S. T. Ciminelli  
Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration  
Journal of Chemical Technology and Biotechnology 79 (2004), 816 - 821

Roe1982

R. E. Roesel, G. Maczura, P. T. Rothenbuhler  
Clacium Aluminate Cements for high Strength Refractory Monoliths  
Interceram 31 (1982) Nr. 5, 519 - 523

Roe2006

F. Roelofs, W. Vogelsberger  
Dissolution kinetics of nanodispersed  $\gamma$ -alumina in aqueous solution at different pH: Unusual kinetic size effect and Formation of a new phase  
Journal of Colloid and Interface Science 303 (2006), 450-459

Ros2012

N.N.  
Bauxite & Alumina: Global Industry Markets and Outlook, 8th Edition  
Roskill Information Services Ltd. 2012

Rou1997

G. Routschka  
Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe, 2. Auflage  
Vulkan Verlag Essen, 1997, ISBN 3-8027-3146-8

Roy1075

D.M. Roy, G.R. Gouda,  
Optimization of strength in cement pastes  
Cement and Concrete Research 5 (1975), 153-162

Roz2010

K. Rozov, U. Berner. C. Taviot-Gueho, F. Leroux, G. Renaudin, D. Kulik, L. W. Diamond  
Synthesis and characterization of the LDH hydrotalcite-pyroaurite solid solution series  
Cement and Concrete Research 40 (2010), Issue 8 (August), 1248-1254

Sak2012

E. Sako  
Improved Corrosion Resistance of Alumina-Spinel Castable by Colloidal Alumina Addition  
Refractories Worldforum 4 (2012), Heft 2, 117-120,

Sak2014

E. Sako, M. Braulio, V. Pandolfelli  
Insights on in situ  $MgAl_2O_4$  Formation Mechanism and its Correlation with the Corrosion Resistance of Spinel-containing Refractory Castables  
Refractories Worldforum 6 (2014), [1], 79-83

Sal2011a

R. Salomao, V. C. Pandolfelli

Citric acid as an anti-hydration additive for magnesite containing refractory castables

Ceramics International 37 (2011), 1839-1842

Sal2011b

R. Salomão, L. R. M Bittencourt, V. C. Pandolfelli

A Novel Magnesia Based Binder (MBB) for Refractory Castables

Ceramic Monographs 2.6.9., Supplement to Interceram 60 (2011), [2], 1-4

San2015

T. Santos Jr., A. P. Luz, C. Pagliosa, V. C. Pandolfelli

Design of high Alumina MgO-bonded refractories based on the BNG (Boundary Nucleation and Growth) Model

Unitecr 2015 – 14<sup>th</sup> Biennial Worldwide Congress, Proceeding Nr. 53, 2015

(ISBN 978-3-9815813-1-7)

Sar2014a

R. Sarkar, A. Parija

Effect of Alumina Fines on High Alumina Self-flow Low Cement Castables

Refractories Worldforum 6 (2014), [1], 73-77

Sar2014b

R. Sarkar, A. Sharma

Study of Spinel-Containing High Alumina Castable with Different Cements

Interceram (2014), 07-08, 368 - 371

Sax2014

A. Saxby, J. Roberts

Supply and Demand Trends for Alumina in the Refractories Industries

Cfi/Ber. DKG 91 (2014), No. 8, E67-E69

Sch2010

M. Schnabel, A. Buhr, R. Exenberger, C. Rampitsch

Spinel: In situ versus Preformed . Clearing the Myth

Refractories Worldforum 2 (2010), [2], 87-93

Sch2015

M. Schwinger

Einfluss der physikalischen Eigenschaften des Aluminiumoxids auf die Hydratation von Reaktivtonerde-Magnesia Mischungen

Interner Praktikumsbericht, Nabaltec AG, 2015

Sor1995

D. Sorrentino, F. Sorrentino, M. George

Mechanisms of hydration of calcium aluminate Cements

Materials Science of Concrete 4 (1995), 41-90

Sou2012

T. M. Souza, M. A. L. Braulio, A. P. Luz, P. Bonadia, V. C. Pandolfelli  
Systematic analysis of MgO hydration effects on alumina-magnesia refractory castables  
Ceramics International 38 (2012), 3969-3976

Sou2013

T. M. Souza, M. A. L. Braulio, V. C. Pandolfelli  
Novel Technological Route to Overcome the Challenging Magnesia Hydration of Cement-free Alumina Castables  
Refractories Worldforum 5 (2013), [1], 94-98

Sri1995

S. Srinivasan, C. R. Narayanan, A. Biaglow, R. Gorte, A. K. Datye  
The Role of Sodium and structure on the catalytic behaviour of alumina: I. Isopropanol dehydration activity  
Applied Catalysis A: General 132 (1995), 271-287

Tay1973

H. F. W. Taylor  
Crystal structure of some double hydroxide minerals  
Mineralogical Magazine 39 (1973), Number 304 (December), 377-389

Tel2007

R. Telle  
Sintern – Triebkräfte und Phänomene  
Salmang Scholze Keramik, 7. Auflage, Springer Verlag Berlin, 2007, 568 – 628  
ISBN 3-540-63273-5

Thi1965

E. Thilo, W. Gessner,  
Über Ba-Aluminate und Ba-Aluminathydrate  
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 337 (1965), 238-253

Tis2015

D. Tischer, O. Krause, J. Kasper, C. Dannert  
The Formation Velocity of CA Hydrate Phases in Refractory Castables after Water Addition  
Unitecr 2015 – 14<sup>th</sup> Biennial Worldwide Congress, Proceeding Nr. 342, 2015  
(ISBN 978-3-9815813-1-7)

Tor1952

N. A. Toropov, F. Ya. Galakhov,  
Diagramma sostoyaniya sistemy BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
Doklady Akademii Nauk UdSSR, 82 (1952), no. 1, 69-70

Van1996

M.W. Vance, K.J. Moody  
Steelplant Refractories Containing Alphabond Hydratable Alumina Binders  
Technical Bulletin, Alcoa Industrial Chemicals, Oct. 1996

VDZ2002

Zement Taschenbuch 2002

N.N. (Verein Deutscher Zementwerke e.V.)

Bau + Technik GmbH, Düsseldorf 2002,

Ves2011

B. Vesenberg

Einfluss des Aluminiumoxids auf Bindemechanismen und Anwendungseigenschaften von feuerfesten Massen mit alternativer hydraulischer Bindung

Diplomarbeit, Fachbereich Ingenieurwesen: Werkstofftechnik, FH Koblenz, 2011

VeZ1998

T.F. Vezza

Hydraulically-bonded monolithic refractories containing a calcium oxide free binder comprised of a hydratable alumina source and magnesium oxide

Europäisches Patentamt, EP 0 839 775 A1, 1998

Vog2008

W. Vogelsberger, J. Schmidt, F. Roelofs

Dissolution kinetics of oxidic nanoparticles: The observation of an unusual behaviour

Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 324 (2008), 51-57

Wag1936

C. Wagner

Über den Mechanismus der Bildung von Ionenverbindungen höherer Ordnung (Doppelsalze, Spinelle, Silikate)

Z. Physik Chem. 34 (1936), 309-316

Wal1999

G. S. Walker, D. R. Pyke, C. R. Werrett, E. Williams, A. K. Bhattacharya

Surface reactivity of aluminas prepared by different techniques

Applied Surface science 147 (1999), 228-234

Wef1972

K. Wefers, G. M. Bell

Oxides and Hydroxides of Aluminum

Technical Paper No. 19, Alcoa Research Laboratories 1972

Wef1990

K. Wefers

Nomenclature, Preparation and Properties of Aluminum Oxides, Oxide Hydroxides, and Trihydroxides

Alumina Chemicals Science and Technology Handbook, The American Ceramic Society, 1990, 13-22, ISBN 0-916094-33-2

Win1979

H. G. Winkler

Das Massenwirkungsgesetz

Aulis Verlag Deubner & Co, Köln, 1979, ISBN 3-7614-0279-1

Ye2006

G. Ye, T. Troczynski

Hydration of hydratable Alumina in the presence of various forms of MgO  
Ceramics International 32 (2006), 257-262

Zak2006

V. Zakharchuk

Löslichkeit von Spinell und Korund in reinem H<sub>2</sub>O und in KOH-H<sub>2</sub>O-Lösung  
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2006

Zac2009

D. P. Zacherl, M. Schnabel, A. Buhr, D. Schmidtmeier, X. Liu,

New coarse Tabular Aggregates for improved Castables

Unitecr 2009 – 11<sup>th</sup> Biennial Worldwide Congress, 2009

ISBN 978-1-61782-175-2

## 7.2. Normenverzeichnis

ASTM C704

Standard Test Method for Abrasion Resistance of Refractory Materials at Room Temperature

DIN 51060:2000-06

Feuerfeste keramische Rohstoffe und feuerfeste Erzeugnisse –  
Definition der Begriffe feuerfest, hochfeuerfest

DIN 51069-2:1972-11

Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe; Vergleichende Prüfung des Verhaltens feuerfester Werkstoffe gegen den Angriff fester und flüssiger Stoffe bei hoher Temperatur, Tiegelverfahren (TV)

DIN EN 196-1:2005-05

Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit;  
Deutsche Fassung EN 196-1:2005

DIN EN 196-3:2005-05

Prüfverfahren für Zement - Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit; Deutsche Fassung EN 196-3:2005

DIN EN 1402-4:2004-01

Ungeformte feuerfeste Erzeugnisse - Teil 4: Bestimmung der Konsistenz von Feuerbetonen; Deutsche Fassung EN 1402-4:2003

DIN EN ISO 11885:2009-09

Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) (ISO 11885:2007);  
Deutsche Fassung EN ISO 11885:2009

DIN ISO 9277:2014-01

Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption –  
BET-Verfahren (ISO 9277:2010)

### 7.3. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
BET	Brunauer, Emmett, Teller
C	CaO
CAC	Kalziumaluminatzement
DBM	Dead burned magnesia
DTA	Differenzthermoanalyse
F	FeO
FESEM	Field emission scanning electron microscope
FM	Fused magnesia
FS	Feststoff
IEP	Isoelektrischer Punkt
KDF	Kaltdruckfestigkeit
KTE	Kalzinierte Tonerde
LCC	Low cement castable
LDH	Layered double hydroxide; Mineral der Hydrotalcitgruppe
M	MgO
MS	Microsilica
NCC	No cement castable
PCE	Polycarbonsäureester
PAE	Polyacrylsäureester
RC	Regular castable
REM	Rasterelektronenmikroskop
RTE	Reaktivtonerde
S	SiO <sub>2</sub>
SK	Sinterkorund
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPD	Temperature programmed desorption
TNC	Trinatriumzitat
ULCC	Ultra low cement castable
XRD	x-ray diffraction
ZS	Zitronensäure
%	Gewichtsprozent, wenn ohne index verwendet